

Série A, N° 1525

N° d'ordre 2391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel BOUDIER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES ET DES
APTITUDES MIGRATRICES DES RADICAUX o. ÉTHOXYPHÉNYLE,
p. ÉTHOXYPHÉNYLE ET p. PHÉNOXYPHÉNYLE COMPARÉES DIRECTE-
MENT ET INDIRECTEMENT A CELLES DU PHÉNYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 3 Janvier 1935 devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL, *Président.*

DARMOIS

DUPONT

} *Examineurs*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1935

Etude des Capacités Affinitaires et des Aptitudes Migratrices
des Radicaux o. Ethoxyphényle, p. Ethoxyphényle
et p. Phénoxyphényle
comparées directement et indirectement à celles du Phényle



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551625_0025

Série A, N° 1525

N° d'ordre 2391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel BOUDIER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES ET DES
APTITUDES MIGRATRICES DES RADICAUX o. ÉTHOXYPHÉNYLE,
p. ÉTHOXYPHÉNYLE ET p. PHÉNOXYPHÉNYLE COMPARÉS DIRECTE-
MENT ET INDIRECTEMENT A CELLES DU PHÉNYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Janvier 1935 devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL, *Président.*

DARMOIS

DUPONT

} *Examineurs*

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du globe.*

<i>Professeurs honoraires</i> ..	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEBARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND ...	T Chimie biologique.	A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).
M. CAULLERY ...	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. DUNOYER	Optique appliquée.
G. URBAIN	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Emile BOREL ...	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M. JAVILLIER ...	Chimie biologique.
Jean PERRIN ...	T Chimie physique.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
H. ABRAHAM ...	T Physique.	ROBERT-LÉVY ...	Zoologie.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD ...	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT ...	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICOUR ...	T Physiologie générale.	Ch. JACOB	T Géologie.
E. VESSIOT	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL	T Chimie minérale.
A. COTTON	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET ...	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON ...	T Astronomie.
Charles FABRY ..	T Enseignement de Physique.	Mme	
Charles PÉREZ ..	T Zoologie.	RAMART-LUCAS ..	Chimie organique.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.
N***	T Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER ...	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE	T Théories physiques.
M. GUICHARD ...	Chimie minérale.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
Paul MONTEL ...	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB	Chimie générale.
P. WINTREBERT ..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	PRENANT	Zoologie.
O. DUBOSQ	T Biologie maritime.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	COMBES	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY ..	Pétrographie.	GARNIER	Calcul différentiel.
H. BÉNARD	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES	Mécanique des fluides.
A. DENJOY	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER	Physiologie générale.
Eugène BLOCH ...	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT	Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS	Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
		GAULT	Chimie (P.C.B.).
		CROZE	Physique.
		DUPONT	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINE	Géologie.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR TIFFENEAU

Professeur à la Faculté de Médecine de Paris

Membre de l'Académie de Médecine

Pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu

A MADemoiselle JEANNE LEVY

*Professeur Agrégé à la Faculté de Médecine de Paris
Directeur Technique de l'Institut de Biologie Clinique
(Hôpital Cochin)*

Etude des Capacités Affinitaires et des Aptitudes Migratrices
des Radicaux o. Ethoxyphényle, p. Ethoxyphényle
et p. Phénoxyphényle
comparées directement et indirectement à celles du Phényle

INTRODUCTION

L'étude comparative des divers radicaux au point de vue de leurs capacités affinitaires et de leurs aptitudes migratrices n'a été réalisée jusqu'ici que pour un nombre assez restreint d'entre eux. En série acyclique on n'a étudié systématiquement que les cinq premiers radicaux normaux de C^1 à C^5 , ainsi que trois radicaux ramifiés, l'isopropyle, l'isobutyle et l'isoamyle; il reste donc à étudier dans cette série tous les radicaux à longue chaîne, linéaire ou ramifiée. En série cyclique on n'a guère étudié que les radicaux phényle, naphtyle et bi-phényle ainsi qu'un certain nombre provenant de substitutions alcoylées, alcoylées et halogénées effectuées sur le phényle, soit dans les positions ortho, méta ou para pour les monosubstitués, soit en des positions diverses pour les polysubstitués; dans cette série également il reste encore beaucoup à faire, car pour les radicaux phényle substitués par des groupes alcoyles et alcoylés on n'a envisagé jusqu'ici que les groupes les plus simples.

En ce qui concerne les dérivés monoalcoylés, la série méthoxylée dont on a examiné les trois radicaux ortho, méta et para méthoxylés semble être la plus importante et la mieux étudiée. C'est en effet dans cette série que se trouve le radical anisyle ou paraméthoxyphényle, qui,

de tous les radicaux cycliques envisagés jusqu'ici à ce point de vue, possède la plus forte capacité affinitaire et qui généralement présente les aptitudes migratrices les plus marquées : quant aux radicaux ortho- et méta-méthoxyphényle ils se rapprochent à cet égard du radical anisyle.

On pouvait donc se demander si ces propriétés particulières des radicaux méthoxyphényle ne doivent pas être attribuées à la présence du méthyle dans le groupe alcoylé; le méthyle possédant en effet la capacité affinitaire la plus forte de tous les radicaux aliphatiques, il n'était pas téméraire de penser que son rôle pouvait être capital. Nous nous sommes proposé d'étudier ce problème et dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons été conduit dans les groupements méthoxyphényles, à substituer au méthyle du méthoxy d'autres radicaux. Notre choix s'est porté sur deux radicaux, l'un l'éthyle de capacité affinitaire nettement inférieure à celle du méthyle, l'autre le phényle dont la capacité affinitaire s'est par contre toujours montrée supérieure dans toutes les comparaisons déjà effectuées jusqu'ici.

Pour être absolument complet, notre travail aurait dû comporter l'étude des trois radicaux ortho-méta- et paraéthoxyphényle et phénoxyphényle d'une part, et d'autre part, la comparaison de ces trois radicaux avec les radicaux correspondants de la série méthoxyphénylée. Nous avons dû, pour des raisons de fait ou à cause des difficultés d'obtention de certaines matières premières, nous limiter à l'étude des radicaux ortho-éthoxyphényle, paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle. Ces deux derniers, tous deux en para, sont d'ailleurs les plus intéressants puisqu'ils doivent permettre la comparaison avec le radical anisyle qui est, avons-nous dit, le plus caractéristique au point de vue du problème des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices. Malheureusement nous n'avons pas pu effectuer cette comparaison avec le radical anisyle, mais seulement avec le phényle, car les méthodes que nous avons employées ne permettent de réaliser de telles comparaisons que d'une manière indirecte, c'est-à-dire par rapport à deux mé-

thyles. Comme la capacité affinitaire du phényle est inférieure à celle de deux méthyles, les recherches effectuées par cette méthode permettent simplement de conclure si la capacité affinitaire du radical employé est supérieure ou inférieure à celles des deux méthyles et par conséquent plus ou moins voisine de celle du phényle. Nous examinerons successivement dans cette introduction les recherches que nous avons effectuées en ce qui concerne d'abord les capacités affinitaires, puis les aptitudes migratrices, après quoi nous examinerons un groupe particulier de réactions qui se rattachent à la présente étude.

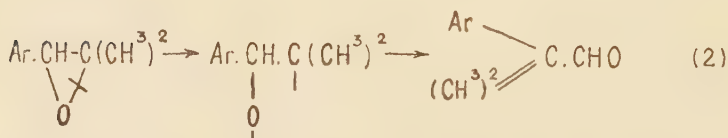
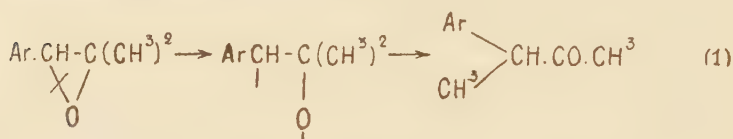
I. — CAPACITÉS AFFINITAIRES.

Les méthodes que nous avons utilisées sont bien connues; elles ont jusqu'ici fourni des résultats satisfaisants. Elles consistent soit dans l'isomérisation des époxydes dérivés des composés éthyléniques de formule $\text{ArCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, soit dans la fixation de l'acide hypoïodeux sur les mêmes composés éthyléniques, soit enfin dans la déshydratation des glycols correspondants $\text{ArCHOH.C.OH}(\text{CH}_3)_2$.

Ces trois réactions comportent, comme on le verra ci-après, des transpositions moléculaires avec diverses migrations de radicaux, mais elles ne permettent pas de comparer les aptitudes migratrices des radicaux étudiés ici. Pour cette comparaison, il faut recourir à d'autres méthodes que nous exposerons plus loin.

1° En ce qui concerne la première de ces méthodes, à savoir l'isomérisation des époxydes par rupture du pont oxydique, on admet généralement que ce sont les capacités affinitaires des radicaux substitués sur les deux carbones de la fonction époxyde qui déterminent le sens de la rupture, la liaison labile de l'oxygène se trouvant du côté du carbone porteur des radicaux à plus fortes capacités affinitaires. On voit donc que la connaissance du mécanisme d'isomérisation, lui-même déduit de la structure des produits finals, rend possible la com-

paraison directe des radicaux existant dans la molécule d'un époxyde. Dans le cas de l'isomérisation des époxydes dérivés des composés $\text{Ar}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, dont l'étude fait l'objet d'une partie de notre travail, nous avons comparé directement les capacités affinitaires du radical phényle à substitution alcoxylée ou phénoxylée à celles de deux méthyles. Dans de telles molécules la rupture du pont oxydique peut en effet avoir lieu soit sur le carbone voisin du phényle (1), soit le carbone porteur de deux méthyles (2) et l'isomérisation évolue d'après les schémas suivants :



Ainsi donc, selon que le produit final de l'isomérisation est une cétone ou un aldéhyde, l'on peut déduire que la capacité affinitaire de l'aryle est supérieure ou inférieure à celle de deux méthyles.

Les travaux déjà publiés sur les capacités affinitaires comparées du phényle et du méthyle ont montré que dans tous les cas le phényle possède une capacité affinitaire légèrement inférieure à celles de deux méthyles (1). Si donc l'étude de l'isomérisation des oxydes d'aryldiméthyléthylène nous a donné des indications sur les capacités affinitaires relatives de l'aryle et des deux méthyles, elle doit nous permettre en outre la comparaison indirecte de l'aryle envisagé avec un phényle.

Notre travail nous a montré que dans l'isomérisation des époxydes ortho-éthoxylés, paraéthoxylés et paraphénoxylés, la rupture de la liaison de l'oxygène pontal a

(1) TIFFENEAU et J. LÉVY: *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 763.
J. LÉVY: *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 820. TIFFENEAU et ORÉKOFF: *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 809.

toujours lieu du côté du carbone porteur du radical cyclique, ce qui nous autorise à conclure que les capacités affinitaires des radicaux orthoéthoxyphényle, paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle sont supérieures à celles de deux méthyles et par suite à celle du phényle. Comme on le voit cette méthode ne nous permet pas de comparer ces trois radicaux à l'anisyle.

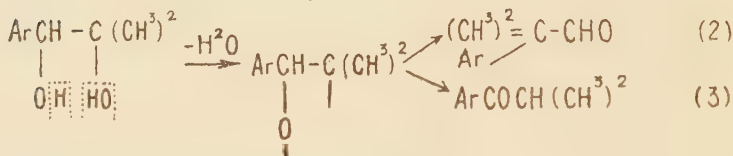
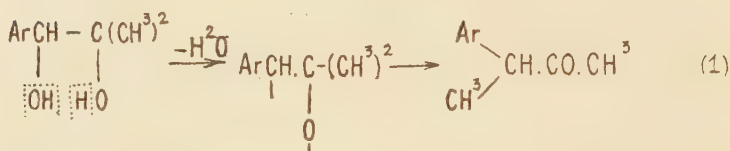
2° La seconde méthode employée consiste à fixer l'acide hypoïodeux sur les mêmes composés éthyléniques $\text{Ar.CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, que ceux à partir desquels nous avons préparé les époxydes ci-dessus. Dans la formation des iodhydrines de glycols par fixation d'acide hypoïodeux sur la double liaison des composés éthyléniques, on sait que l'iode se fixe généralement sur celui des deux carbones qui est substitué par les radicaux à capacités affinitaires les plus faibles, l'oxhydride se fixant sur l'autre carbone. Vis-à-vis de composés éthyléniques examinés par nous, la fixation d'acide hypoïodeux peut en effet avoir lieu selon les schémas 1 et 2 :



Selon que l'on obtient l'iodhydrine 1 ou 2 on peut déduire que la capacité affinitaire de l'aryle est supérieure ou inférieure à celles de deux méthyles.

Dans les cas étudiés, c'est-à-dire lorsque Ar représente l'ortho ou le paraéthoxyphényle ou encore le paraphénoxyphényle nous avons trouvé que l'iodhydrine résultant de l'action de l'acide hypoïodeux sur le composé éthylénique était toujours de la forme 1, ce qui nous permet de déduire que les capacités affinitaires de l'orthoéthoxyphényle, du paraéthoxyphényle et du paraphénoxyphényle sont supérieures à celles de deux méthyles et par conséquent à celle du phényle. En un mot nous arrivons à la même conclusion que par l'isomérisation des époxydes.

3° La troisième méthode, qui consiste dans la déshydratation des glycols de formule $\text{Ar} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}(\text{CH}^3)^2$, nous offre un autre moyen de comparer les capacités affinitaires du radical aryle et des deux méthyles. L'élimination d'une molécule d'eau comporte comme on le sait l'élimination privilégiée de l'un des oxhydryles et l'on admet que l'oxhydryle qui part le plus facilement est celui porté par le carbone substitué par les radicaux à plus fortes capacités affinitaires. La déshydratation de ces glycols a lieu suivant l'un des schémas :



Selon que le produit résultant du départ d'une molécule d'eau correspondra à la formule 1 ou aux formules 2 ou 3, la capacité affinitaire de l'aryle sera supérieure ou inférieure à celles de deux méthyles.

La déshydratation des glycols ortho et paraéthoxylés ou encore paraphénoxylés nous a conduit uniquement aux produits de formule 1, ce qui nous autorise à conclure que la capacité affinitaire de l'ortho ou du paraéthoxyphényle et du paraphénoxyphényle est supérieure à celles de deux méthyles et donc à celle du phényle.

Les résultats que nous avons obtenus par application de ces méthodes sont donc tous concordants et nous permettent de conclure définitivement que les capacités affinitaires des trois radicaux que nous avons étudiés, l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle, sont supérieures à celles du phényle.

En réalité en ce qui concerne les glycols, les faits ne

se passent aussi simplement que nous venons de le dire que lorsque la déshydratation est effectuée sous l'influence de la chaleur seule; quand on soumet le glycol à l'action déshydratante de l'acide sulfurique, les produits résultants ne sont plus toujours identiques à ceux obtenus quand on opère avec la chaleur; le résultat dépend de la concentration de l'acide et pour certaines concentrations de celui-ci on peut aboutir à un mélange de plusieurs produits. Ces faits ne sont pas contraires aux déductions que nous avons tirées de l'étude des époxydes et des iodhydrines, car le rôle du réactif dans la déshydratation des glycols n'étant pas déterminé, aucune conclusion ne peut, pour ce qui nous occupe, être déduite des réactions où il est employé; seules pour le moment sont concluantes les opérations effectuées avec la chaleur seule.

Il resterait pour compléter cette étude à comparer les trois radicaux d'une part entre eux, d'autre part aux méthoxyphényles, afin de connaître plus exactement l'influence exercée sur la capacité affinitaire du phényle par celle du radical X dans la substitution OX. Nos travaux, sans infirmer ni confirmer l'hypothèse que nous avions provisoirement avancée, nous permettent de conclure que le remplacement du méthyle dans le groupe $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4$ ne diminue pas la capacité affinitaire de ce groupe au point de la rendre inférieure à celle du phényle. Cependant rien dans nos expériences ne montre que cet affaiblissement ait lieu, ni s'il a lieu, quel est son ordre de grandeur.

II. — APTITUDES MIGRATRICES DES RADICAUX ORTHO ÉTHOXYPHÉNYLE, PARAÉTHOXYPHÉNYLE ET PARAPHÉNOXYPHÉNYLE.

Parmi les trois radicaux que nous avons étudiés, deux l'ortho- et le paraéthoxyphényle ont déjà été comparés au phényle au point de vue de leurs aptitudes migratri-

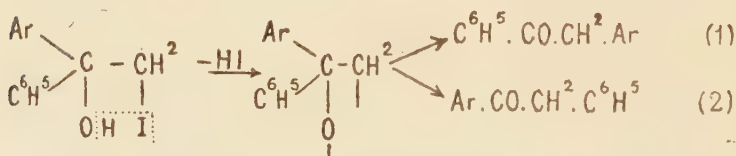
ces (1), au cours de la désamination semipinacolique des diarylaminoéthanol $\text{ArAr}'\cdot\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Dans cette réaction, les aptitudes migratrices de ces deux radicaux se sont montrées supérieures à celles du phényle. Par la même méthode de comparaison directe, mais en recourant à la transposition pinacolique, Migita (2) a comparé les aptitudes migratrices relatives de l'anisyle et du para-éthoxyphényle et a constaté que ce dernier radical émigre de préférence à l'anisyle.

Nous avons comparé les aptitudes migratrices du phényle à celles du para et de l'orthoéthoxyphényle ainsi qu'à celle du paraphénoxyphényle au cours de la déshalogénéation des iodhydrines de la forme



où Ar représente le radical étudié. L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrine par le nitrate d'argent est nécessairement suivi de la migration de Ar ou de C^6H_5 comme le montre le schéma suivant :



Nous avons constaté que les aptitudes migratrices des trois radicaux étudiés l'emportent d'une manière exclusive sur celle du radical phényle, mais nous n'avons pas pu comme Migita effectuer cette comparaison directe entre l'anisyle et les trois radicaux étudiés ici.

*
**

III. — A l'occasion de ce travail, nous avons étudié l'isomérisation de quelques époxydes préparés à partir des composés éthyléniques $(\text{Ar})\text{C}^6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$, dans les-

(1) M. TIFFENEAU, A. ORÉKOFF et M. ROGER: *Bull. Soc. Chim.*, 1931 t. 49, p. 1757.

(2) MIGITA: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1932, 7, p. 341.

quels le radical Ar représente soit l'ortho ou le para-éthoxyphényle, soit le paraphénoxyphényle.

Comme on pouvait le prévoir, d'après les connaissances déjà acquises (1), la rupture du pont oxydique a lieu du côté du carbone porteur des deux radicaux cycliques, ce qui montre, si cela était encore nécessaire, que la capacité affinitaire des deux hydrogènes est inférieure à celle des deux radicaux aryles.

*
**

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de M. TIFFENEAU, Professeur à la Faculté de Médecine de Paris, à qui nous tenons à exprimer ici toute notre reconnaissance pour la bienveillance de l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous adressons l'hommage de notre profonde gratitude à Mlle Jeanne LÉVY, Professeur Agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, dont les conseils éclairés nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous remercions également M. Paul WEILL, Assistant à la Faculté de Médecine de Paris, dont l'aide et l'expérience nous furent si utiles.

(1) TIFFENEAU et J. LÉVY: *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1656.

PLAN

PREMIERE PARTIE

CAPACITÉS AFFINITAIRES

CHAPITRE PREMIER

EPOXYDES $\text{ArCH.O.C (CH}_3\text{)}_2$

|

*Etude de l'isomérisation des époxydes, dans lesquels
Ar=ortho ou paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle.*

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION DES ÉPOXYDES, SUR LEUR ISOMÉRISEMENT ET SUR LA CARACTÉRISATION DES PRODUITS OBTENUS.

- a) Préparation des aryl 1 méthyl 2 propanols 1.
- b) Déshydratation des aryl 1 méthyl 2 propanols 1; obtention des aryl 1 méthyl 2 propènes 1.
- c) Oxydation perbenzoïque.
- d) Isomérisation des époxydes.
- e) Caractérisation du produit d'isomérisation.

II. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES DIVERS ÉPOXYDES.

1° Orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH-O-C(CH}_3\text{)}_2$.

|

- a) Préparation de l'orthoéthoxyphényl méthyl 2 propanol 1.
- b) Préparation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.
- c) Orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

d) Isomérisation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

e) Caractérisation du produit d'isomérisation, action de l'hypobromite de potassium.

2° *Paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.*



a) Préparation de la paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propa- none 1.

b) Préparation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propa- nol 1.

c) Préparation du paraéthoxyphényl 1 méthyle 2 pro- pène 1.

d) Paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

e) Isomérisation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

f) Caractérisation du produit d'isomérisation; action de l'hypobromite de potassium.

3° *Paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.*



a) Préparation de la paraphénoxyphényl 1 méthyle pro- panone 1.

b) Préparation de la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 pro- panol 1.

c) Préparation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 pro- pène 1.

d) Paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

e) Isomérisation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

f) Caractérisation du produit d'isomérisation ; action de l'hypobromite de potassium.

CHAPITRE II

IODHYDRINES DES GLYCOLS $ArCHOH COH(CH^3)_2$.

Etude de leur isomérisation par fixation de l'acide hypoïodeux sur les composés éthyléniques de formule $ArCH=C(CH^3)_2$. ($Ar=ortho$ ou paraéthoxyphényle ou paraphénoxyphényle).

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION DES IODHYDRINES,
SUR LEUR DÉSHALOGÉATION, ET SUR LA CARACTÉRISATION
DES PRODUITS OBTENUS.

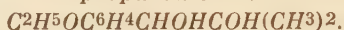
II. — ETUDE EXPÉRIMENTALE.

1° *Iodhydrines de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2
propanédiol 1-2.*



- a) Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.
- b) Caractérisation du produit de déshalogénéation. Oxydation.

2° *Iodhydrine du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2
propanédiol 1-2.*



- a) Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.
- b) Caractérisation du produit de déshalogénéation. Oxydation.

3° *Iodhydrine du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2
propanédiol 1-2.*



- a) Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.
- b) Caractérisation du produit de déshalogénéation. Oxydation.

CHAPITRE III

GLYCOLS $ArCHOHCOH(CH^3)^2$.

Etude de leur déshydratation

($Ar=Ortho$ ou $paraéthoxyphényle$ ou $paraphénoxyphényle$).

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION ET LA DÉSHYDRATATION
DES GLYCOLS.

- a) Préparation des glycols.
- b) Déshydratation des glycols.

II. — ETUDE EXPÉRIMENTALE DE CHACUN DES GLYCOLS.

1° *Orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*



a) Préparation du glycol (combinaison bisulfite de l'aldéhyde orthoéthoxybenzoïque, cyanhydrine, chlorhydrate d'imminoéther, éthersel).

b) Déshydratation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.

2° *Paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*



a) Préparation du glycol (aldéhyde paraéthoxybenzoïque, combinaison bisulfite, cyanhydrine, chlorhydrate d'imminoéther, éthersel).

b) Déshydratation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.

3° *Paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*



a) Préparation du glycol (aldéhyde paraphénoxybenzoïque, combinaison bisulfite, cyanhydrine, chlorhydrate d'imminoéther, éthersel).

b) Déshydratation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.

DEUXIEME PARTIE

APTITUDES MIGRATRICES

IODHYDRINES DES GLYCOLS $\text{Ar}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{COH CH}^2\text{OH}$.

Etude de leur déshalogénation

(Ar = ortho ou paraéthoxyphényle ou paraphénoxyphényle).

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION ET LA DÉSHALOGÉNATION DES IODHYDRINES.

a) Préparation des diarylméthylcarbinols.

b) Déshydratation des carbinols — Aryl 1 phényl 1 éthylènes.

c) Préparation des iodhydrines et déshalogénation.

d) Identification et caractérisation du produit de déshalogénation.

II. — ETUDE EXPÉRIMENTALE.

1° *Iodhydrique de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol.*
 $C^2H^5OC^6H^4(C^6H^5)COH.CH^2OH.$

- a) Préparation de l'orthoéthoxyphényl phénylecarbinol.
- b) Préparation de l'orthoéthoxybenzophénone.
- c) Préparation du méthyl, phényl orthoéthoxyphénylcarbinol.
- d) Orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.
- e) Préparation de l'iodhydrique et déshalogénéation.
- f) Caractérisation du produit de déshalogénéation.

2° *Iodhydrique du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol.*
 $C^2H^5OC^6H^4(C^6H^5)COHCH^2OH.$

- a) Préparation du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.
- b) Préparation de l'iodhydrique et déshalogénéation.
- c) Identification du produit de déshalogénéation.

3° *Iodhydrique du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol.*
 $C^6H^5OC^6H^4(C^6H^5)COHCH^2OH.$

- a) Préparation de la paraphénoxyacétophénone.
- b) Préparation du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.
- c) Préparation de l'iodhydrique et déshalogénéation.
- d) Caractérisation du produit de déshalogénéation.
- e) Préparation de la benzylparaphénoxyphénylcétone.

CHAPITRE III

EPOXYDES Ar (C^6H^5) $COCH^2$.

Etude de leur isomérisation

(Ar=ortho ou paraéthoxyphényle ou paraphénoxyphényle).

I. — GÉNÉRALITÉS.

II. — ETUDE EXPÉRIMENTALE DES DIVERS ÉPOXYDES.

1° *Orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.*

- a) Préparation d l'orthoéthoxyphényl 1 époxy 1-2 éthane et isomérisation.

b) Caractérisation de l'aldéhyde orthoéthoxyphénylphénylacétique.

2° *Paraéthoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.*

a) Préparation et isomérisation du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.

b) Caractérisation de l'aldéhyde paraéthoxyphényl 1 phényl 1 acétique.

3° *Paraphénoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.*

a) Préparation et isomérisation du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.

b) Caractérisation de l'aldéhyde paraphénoxyphényl 1 phényl 1 acétique.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS EXPÉRIMENTALES.

1° Epoxydes. $\text{ArCHO.C(CH}_3)_2$.

2° Iodhydrines $\text{ArCHOHCl(CH}_3)_2$.

3° Aryldiméthylglycols. $\text{ArCHOHCOH(CH}_3)_2$.

CONCLUSIONS THÉORIQUES

1° Influence des substitutions ortho ou paraéthoxylées ou paraphénoxlées sur la capacité affinitaire du radical phényle.

2° Influence des substitutions ortho ou paraéthoxylées ou paraphénoxlées sur l'aptitude migratrice du radical phényle.

PREMIÈRE PARTIE

Capacités Affinitaires

CHAPITRE PREMIER

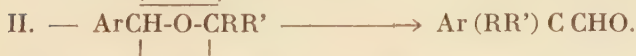
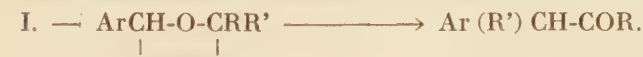
EPOXYDES $\text{Ar CH.O.C (CH}_3\text{)}^2$

**Etude de l'isomérisation des époxydes
de formules générales $\text{Ar CH-O-C (CH}_3\text{)}^2$,
dans lesquels Ar = ortho ou paraethoxyphenyle
ou paraphenoxyphenyle.**

L'isomérisation des époxydes a déjà été étudiée de façon systématique pour un grand nombre de composés ArCH-O-C RR' , pour lesquels Ar représente un radical cyclique et RR' deux radicaux acycliques.

Dans les différents dérivés qui ont été examinés et que nous avons énumérés ci-dessous, la rupture oxydique a lieu soit du côté du radical Ar (I), soit du côté des radicaux RR' (II).

Cette isomérisation s'effectue comme suit:



On attribue cette dualité du sens d'ouverture du pont oxydique au rapport des capacités affinitaires de Ar et de RR' . Quand la capacité affinitaire de Ar est supérieure à celle de RR' la rupture a lieu selon I, et, dans le cas contraire, selon II.

Inversement lorsque dans les réactions d'isomérisation d'époxydes on établit que la liaison oxydique se rompt comme en I, on conclut que la capacité affinitaire

de Ar est supérieure à celle de RR', et qu'elle est inférieure, si l'ouverture a lieu selon II.

Les résultats des travaux se rapportant à cette étude sont résumés dans le tableau ci-après (1):

Nature des radicaux	R	R'	Formation de cétones Ar(R) CHCOR'	Formation d'aldéhydes Ar(RR') C.CHO	Conclusions Cap. aff. Ar.	Cap. aff. R.R'
Ar.	R	R'	Résultats (2)	Résultats		
Phényle	CH ³	CH ³	—	++++	C ⁶ H ⁵ < 2CH ³	
—	CH ³	C ² H ⁵	++	++	C ⁶ H ⁵ = C ² H ⁵ + CH ³	
—	CH ³	C ³ H ⁷	++	++	C ⁶ H ⁵ = CH ³ H ⁷ + CH ³	
—	C ² H ⁵	C ² H ⁵	++	++	C ⁶ H ⁵ = 2C ² H ⁵	
—	C ⁷ H ⁷	CH ³	++++		C ⁶ H ⁵ > C ⁷ H ⁷ + CH ³	
—	C ⁷ H ⁷	C ² H ⁵	++++		C ⁶ H ⁵ > C ⁷ H ⁷ + C ² H ⁵	
—	C ⁷ H ⁷	C ³ H ⁷	++++		C ⁶ H ⁵ > C ⁷ H ⁷ + C ³ H ⁷	
—	C ⁷ H ⁷	C ⁷ H ⁷	++++		C ⁶ H ⁵ > 2C ⁷ H ⁷	
Anisyle	CH ³	CH ³	++++		CH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
—	CH ³	C ² H ⁵	++++		CH ³ OC ⁶ H ⁴ > CH ³ + C ² H ⁵	
—	C ² H ⁵	C ² H ⁵	++++		CH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2C ² H ⁵	
—	C ³ H ⁷	C ³ H ⁷	++++		CH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2C ³ H ⁷	
—	C ⁷ H ⁷	C ⁷ H ⁷	++++		CH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2C ⁷ H ⁷	
o. Méthoxyphén.	CH ³	CH ³	++++		OCH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
m. Méthoxyphén.	CH ³	CH ³		++++	mCH ³ OC ⁶ H ⁴ < 2CH ³	
p. Tolyle	CH ³	CH ³	++++		pCH ³ C ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
Pipéronyle	CH ³	CH ³	++++		CH ² O ² C ⁶ H ³ > 2CH ³	

Si l'on admet le raisonnement exposé plus haut, il est possible, par isomérisation des époxydes ArCH-O-CRR',

de comparer entre elles les capacités affinitaires de Ar et de RR'.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1678.

(2) Il est convenu que dans ce tableau la formation exclusive de l'un des produits est exprimé par quatre croix; quand les deux produits se forment en quantités égales chacun d'eux est représenté par deux croix.

C'est ainsi que nous avons étudié les capacités affinitaires de l'orthoéthoxyphényle, du paraéthoxyphényle et du paraphénoxyphényle par rapport à celles de deux méthyles en isomérisant les époxydes $\text{ArCH-O-C(CH}_3)_2$

dans lesquels Ar est successivement l'un des trois radicaux étudiés.

L'action de la chaleur a toujours suffi à provoquer l'isomérisation des trois époxydes que nous avons examinés et nous a fourni dans tous les cas un produit d'isomérisation de nature exclusivement cétonique. La rupture du pont oxydique s'effectue donc du côté du carbone porteur du radical cyclique, si bien qu'il nous est permis de conclure que les capacités affinitaires des radicaux orthoéthoxyphényle, paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle sont supérieures à celles des deux radicaux méthyle.

Avant d'exposer les détails de la préparation et de l'isomérisation de chacun des trois époxydes, nous indiquons brièvement les méthodes générales que nous avons employées et les observations que nous a permis de faire la pratique des réactions utilisées.

I. — Généralités sur la préparation des époxydes, sur leur isomérisation et sur la caractérisation des produits obtenus.

Les époxydes que nous avons étudiés ont été préparés par oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques $\text{ArCH=C(CH}_3)_2$, eux-mêmes obtenus par déshydratation des alcools secondaires $\text{ArCHOH-CH(CH}_3)_2$. Nous exposerons donc successivement le mode d'obtention de ces alcools et des composés éthyléniques qui en dérivent, puis celui des époxydes correspondant à ces derniers.

a) PRÉPARATION DES ARYL 1 MÉTHYL 2 PROPANOLS 1. — Deux méthodes différentes ont été utilisées pour l'obtention de ces alcools. Pour le composé orthoéthoxyphénylé et aussi, à titre de vérification de constitution, pour le paraphénoxyphénylé nous avons fait réagir l'aldéhyde

orthoéthoxy ou paraphénoxybenzoïque sur le bromure de magnésium isopropyle, tandis que pour préparer les composés paraéthoxyphénylés et paraphénoxyphénylés nous avons réduit par le sodium et l'alcool les cétones isopropylées correspondantes.

Pour la préparation de ces cétones, nous nous sommes adressé à la méthode de FRIEDEL et CRAFTS, en faisant réagir le chlorure d'isobutyryle sur le phénétol ou sur l'oxyde de diphenyle ; en ce qui concerne ce dernier, la réaction présentait une très grande irrégularité, et après avoir vainement essayé de faire varier la température, le temps de chauffage et l'ordre d'introduction des produits prenant part à la réaction, sans améliorer notablement des rendements le plus souvent déplorablement, nous avons utilisé les indications données par ADAMS et NOLLERS (1) au sujet de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, et remplacé le chlorure d'isobutyryle par l'anhydride isobutyrique ; la réaction devient dans ces conditions tout à fait régulière, beaucoup moins délicate et plus rapide, les rendements atteignent normalement à 80 % des rendements théoriques.

Des trois alcools préparés comme on vient de l'indiquer, l'un, le paraéthoxylé, est solide, tandis que les deux autres sont liquides.

L'ortho et le paraéthoxyphényl-méthyl-propanols ont été isolés à l'état pur ; le paraphénoxyphényl-méthyl-propanol est toujours légèrement souillé par son produit de déshydratation ; comme il est obtenu par réduction par le sodium et l'alcool de la cétone correspondante, on ne peut modifier la réaction qu'en nuisant au rendement en produit réduit.

b) DÉHYDRATATION DES ARYL 1 MÉTHYL 2 PROPANOLS 1 ; OBTENTION DES ARYL 1 MÉTHYL 2 PROPÈNE 1. — La déshydratation de ces alcools a toujours été effectuée par chauffage du produit à la pression ordinaire en présence d'un fragment de ponce sulfurique ; elle s'amorce à une

(1) ADAMS et NOLLERS : *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 1889.

température assez basse, et, dans certains cas, doit être entretenue par un léger chauffage. On chasse l'eau dans le vide et l'on distille le produit. Les rendements sont satisfaisants et le composé éthylénique est suffisamment pur pour qu'il soit inutile de le rectifier à nouveau.

c) OXYDATION PERBENZOÏQUE. — Pour préparer les époxydes correspondant aux composés éthyléniques décrits plus haut, nous avons eu recours à la méthode de J. LÉVY et R. LAGRAVE (1) qui ont perfectionné la méthode de PRILESJAÏEFF (2). Nous n'en décrivons pas une fois de plus la technique ; nous nous bornerons à indiquer que le solvant employé pour réaliser ces oxydations a été l'éther ; en milieu éthéré, la réaction est moins rapide qu'en milieu chloroformique, mais les rendements en époxydes sont plus élevés (3). L'oxydation terminée, on a isolé le produit brut, puis on l'a rectifié par distillation sous pression réduite.

Nous avons isolé à l'état pur les trois époxydes préparés ; ils ont été obtenus avec de bons rendements. Ce sont des liquides incolores, stables à la température d'ébullition dans le vide.

Leur état de pureté a été démontré par l'analyse, par la réaction négative du brome, prouvant l'absence de composé éthylénique, enfin par l'absence de produits de condensation avec la semicarbazide ou l'hydroxylamine, prouvant la non existence de produits d'isomérisation cétonique ou aldéhydique.

d) ISOMÉRIISATION DES ÉPOXYDES. — Les époxydes ont été isomérisés soit par la chaleur seule, sans addition de réactif, soit en présence de chlorure de zinc anhydre agissant comme catalyseur.

L'isomérisation sous l'influence de la chaleur seule a été effectuée par distillation lente de l'époxyde sous la

(1) J. LÉVY et R. LAGRAVE: *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 1597.

(2) PRILESJAÏEFF: *Ber. d. deut. chem. ges.*, 42 (1909), p. 4811 ; *Jour. Chim. russe*, 42 (1910), p. 1387 ; 43 (1911), p. 609 ; 44 (1912), p. 613.

(3) J. LÉVY et R. LAGRAVE: *Loc. cit.*

pression ordinaire; l'isomérisation n'est que partielle et plus ou moins avancée suivant les époxydes.

L'isomérisation en présence de chlorure de zinc a été effectuée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et contenant l'époxyde et une trace de ZnCl_2 fondu. Un léger échauffement provoque l'isomérisation; le liquide entre en effervescence et l'isomérisation se continue d'elle-même sans chauffage; on décante et on distille sous pression réduite.

Le mode d'isomérisation n'influe pas sur la nature du produit résultant, et lorsque nous avons utilisé le chlorure de zinc pour isomériser des quantités plus importantes d'époxydes, nous avons toujours eu soin de vérifier l'identité du produit obtenu avec celui que fournit l'action de la chaleur seule.

Dans tous les cas les époxydes que nous avons étudiés, quel que soit le mode d'isomérisation, ont toujours fourni un produit unique dont la caractérisation a été conduite comme suit :

e) CARACTÉRISATION DU PRODUIT D'ISOMÉRISATION. — Le produit résultant de l'isomérisation de l'époxyde est mis en présence d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide suivant la méthode habituelle, et la semicarbazone formée soigneusement purifiée par cristallisation (1). La combinaison, presque quantitative, avec la semicarbazide manifeste la présence d'une fonction aldéhydique ou cétonique. Le dosage d'azote de la semicarbazone permet de vérifier qu'aucune dégradation moléculaire n'a eu lieu au cours de l'isomérisation. Enfin, traité par l'hypobromite de sodium, le produit d'isomérisation de l'époxyde fournit, d'une part, du bromoforme et, d'autre part, un acide dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur d'une unité à celui du produit primitif. Cette dernière réaction, spécifique des méthyl-cé-

(1) Au cours de notre travail, les points de fusion des produits solides sont toujours déterminés au bain de mercure et au bain d'acide sulfurique; les deux méthodes nous fournissent toujours des résultats identiques.

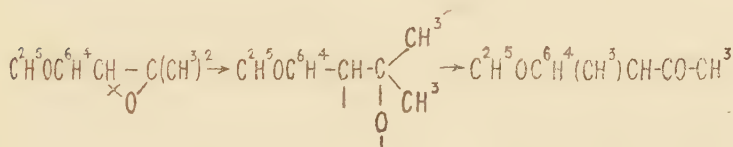
tones, caractérise la seule cétone en CO-CH^3 qui soit isomère de l'époxyde.

II. — Etude expérimentale des divers epoxydes.

1° ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 ÉPOXY 1-2 PROPANE $\text{C}^2\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4\text{CH-O-C}(\text{CH}^3)_2$.

Cet époxyde est préparé par fixation d'oxygène sur l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, au moyen d'une solution étherée d'acide perbenzoïque. Son isomérisation, effectuée par la chaleur, soit seule, soit en présence de chlorure de zinc anhydre, fournit un produit unique, l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3.

La rupture du pont oxydique a donc lieu du côté du carbone porteur du radical orthoéthoxyphényle et est suivie de la migration d'un des deux radicaux méthyle, d'après le schéma suivant :



On peut en conclure que la capacité affinitaire du radical orthoéthoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux radicaux méthyle.

Préparation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 $\text{oC}^2\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)_2$

Ce composé a été préparé par déshydratation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1, lui-même obtenu par action de l'orthoéthoxybenzaldéhyde sur le bromure de magnésium isopropyle.

Préparation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1.

A une solution étherée de bromure de magnésium isopropyle, obtenue en faisant réagir 106 g. (2 mol.) de

bromure d'isopropyle sur 21 g. (2 mol.) de magnésium dans 300 cm³ d'éther anhydre, on ajoute lentement et en agitant fortement 65 g. (1 mol.) d'aldéhyde orthoéthoxybenzoïque dissous dans deux fois son volume d'éther anhydre ; il importe, pour obtenir de bons rendements, d'opérer très lentement, car la réaction est très violente et le demeure jusqu'à la fin de l'addition de l'aldéhyde. On laisse reposer 12 heures, puis on décompose par la glace et, afin d'éviter autant que possible une déshydratation par les acides minéraux, on dissout la magnésie formée avec de l'acide acétique étendue à 20 %. On épuise deux fois la partie aqueuse à l'éther ; il est bon d'agiter la solution éthérée avec du bisulfite de sodium afin d'éliminer le peu d'aldéhyde qui aurait pu ne pas réagir et qui gênerait la distillation du carbinol. Les éthers sont séchés et évaporés au bain-marie ; le résidu d'évaporation distille sous pression réduite à 139° sous 15 mm. On obtient ainsi 65 g. de carbinol, ce qui correspond à un rendement de 86 % de la théorie. Une solution de brôme dans le tétrachlorure de carbone ne révèle aucune trace de produit non saturé.

L'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1 est un produit liquide, assez visqueux, incolore, de densité $D_4^{20} = 1,02$ et d'indice $n_D^{25} = 1,5093$.

Analyse : Substance = 0,185 ; H₂O = 0,1552. CO₂ = 0,5033 ; Trouvé : H % = 9,32. C % = 74,16. Calculé pour C¹²H⁸¹O² : H % = 9,27. C % = 74,2.

— *Déshydratation de l'orthoéthoxyphényl 2 propanol 1.* — L'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 est préparé par déshydratation au moyen de la ponce sulfurique du carbinol obtenu comme il vient d'être dit ; cette déshydratation ne pouvant se faire que d'une seule manière, la constitution du produit obtenu ne peut être mise en doute.

Le carbinol, placé dans un ballon à distiller, est chauffé à la pression atmosphérique en présence de trace de ponce sulfurique ; le liquide entre bientôt en effervescence et des gouttelettes d'eau se déposent sur le col du ballon ; on entretient l'ébullition pendant quelques minutes

et, après refroidissement partiel, on fait le vide dans l'appareil. On chasse l'eau formée, puis on distille le composé éthylénique, qui passe à 116° sous 16 mm. ; si la température, en s'élevant, indiquait que la déshydratation n'a pas été totale, on recommencerait à chauffer à la pression atmosphérique après addition d'un nouveau fragment de ponce. Le composé obtenu dans ces conditions est pur et l'expérience a montré qu'il n'était pas nécessaire de le soumettre à une seconde rectification.

L'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 est un liquide incolore, peu odorant et fixant le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone, la densité est $D_0^{\circ}=1,01$ et son indice $n_D^{15}=1,534$.

Analyse : Substance=0,168 g. ; $H^2O=0,1380$; $CO^2=0,5053$. Trouvé : H % = 9,13 ; C % = 82,04. Calculé pour $C^{12}H^{16}O$. H % = 9,09 ; C % = 81,81.

Orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 Propane.

Comme il a été dit précédemment, cet époxyde résulte de l'action de l'acide perbenzoïque sur l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

A 380 cm³ d'une solution étherée d'acide perbenzoïque, susceptible de fournir 0,9 g. d'oxygène actif, on ajoute 9,5 g. de composé éthylénique dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. On laisse l'oxydation commencer dans la glace et la solution reprendre peu à peu la température ambiante. Au bout de trois jours, il n'y a plus d'oxygène décelable par libération d'iode d'une solution acide iodurée. On neutralise alors soigneusement la solution avec de la soude diluée, lave à l'eau et évapore l'éther ; on distille le résidu qui passe à 124° sous 15 mm. On obtient ainsi 7,4 g. de produit (Rdt. 73 % de la théorie). Un essai négatif de combinaison avec la semicarbazide prouve l'absence de composé aldéhydique ou cétonique. L'époxyde se présente sous forme de liquide incolore, de densité $D_0^{\circ}=1,01$ et d'indice $n_D^{25}=1,501$.

Analyse : Substance=0,172. $H^2O=0,1282$; $CO^2=4755$; trouvé : H % = 8,25 ; C % = 75,34. Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$; H % = 8,3 ; C % = 75,00.

*Isomérisation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2
époxy 1-2 propane.*

L'isomérisation de cet époxyde, effectuée au moyen de la chaleur ou en présence de chlorure de zinc anhydre, conduit à un produit unique, l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3, caractérisé comme nous le montrerons plus loin.

— Isomérisation par la chaleur seule. — La distillation de l'époxyde sous la pression ordinaire s'effectue sans point fixe, la température oscillant largement autour de 240°. Le distillat mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium donne un précipité peu abondant, constitué uniquement par la semicarbazone de l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3, caractérisé comme il est indiqué ci-dessous.

— Isomérisation en présence de chlorure de zinc anhydre. — Dans un ballon à distiller contenant l'époxyde on projette une trace de chlorure de zinc anhydre et l'on chauffe à la pression atmosphérique jusqu'au moment où une vive effervescence se produit, qui signale l'isomérisation de l'époxyde ; la réaction se poursuit spontanément. On transvase dans un autre ballon et on distille sous pression réduite ; le produit passe à 135° sous 16 mm., sous forme de liquide incolore de densité $D_0 = 1,03$ et d'indice $n_D^{25} = 1,508$. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il donne la semicarbazone de l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3 dont nous indiquons la caractérisation au paragraphe suivant. Cette semicarbazone, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 184°. Le rendement est presque théorique.

Dosage d'azote de la semicarbazone (DUMAS) : Substance=0,146 ; volume d'azote=21,5 cm³ ; H=758 ; t=22° ; 1 cm³=1,154 mg. Trouvé : N % = 16.98. Calculé pour C¹³A¹⁹O²N³ : N % = 16,86.

Caractérisation du produit d'isomérisation de l'époxyde.

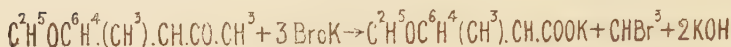
Le produit résultant de l'isomérisation de l'époxyde se combine, comme on vient de le voir, à la semicarbazide,

ce qui atteste la présence d'une fonction aldéhydique ou cétonique. Le dosage d'azote de la semicarbazone indique que le produit est bien un isomère de l'époxyde. Or trois isomères sont théoriquement possibles : l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3, l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1 et le méthyl 2 orthoéthoxyphényl 2 propanol 1. Nous nous sommes servi, pour la caractérisation, du fait que seule la cétone méthylée $C^2H^5OC^6H^4(CH^3)CHCOCH^3$ pouvait se couper par action des hypobromites pour fournir d'une part l'acide orthoéthoxyphényl 2 propionique et d'autre part une molécule de bromoforme. L'action de l'hypobromite de potassium nous a en effet fourni ces deux produits. De tous ces faits, nous concluons que le produit d'isomérisation de l'époxyde est l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3.

— *Action de l'hypobromite de potassium.* — 5 gr. de brome dans 75 cm³ d'eau sont décolorés par environ 8 g. de potasse dissous dans 100 cm³ d'eau ; on ajoute 2 g. de produit et l'on agite mécaniquement pendant une journée. Au bout de ce temps une huile de forte densité s'est formée au fond du ballon. On l'isole par décantation. On épuise à l'éther les eaux, vérifiées alcalines, de façon à isoler tous les produits neutres, puis on fait passer dans les eaux un courant de gaz sulfureux qui décompose l'hypobromite en excès et régénère les acides, à partir de leurs sels de potassium, et on épuise à l'éther. cet éther est lavé, séché au sulfate de sodium, et évaporé au bain-marie ; le résidu, pris en masse, est recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et d'un peu de benzine et fournit de beaux cristaux blancs fusibles à 101°. Ce produit est un acide dont le dosage acidimétrique (poids moléculaire trouvé=195,2) indique que le poids moléculaire correspond à celui de l'acide orthoéthoxyphényl 2 propionique.

Dans l'huile décantée au début on identifie le bromoforme : par son odeur, par sa réaction colorée avec la résorcine, par son point d'ébullition.

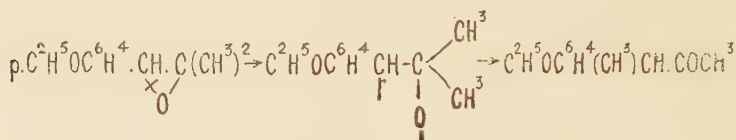
La coupure de la molécule par l'hypobromite a eu lieu d'après le schéma suivant :



2° PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 ÉPOXY 1-2 PROPANE.



Cet époxyde a été obtenu en fixant un atome d'oxygène sur le paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 au moyen d'une solution étherée d'acide perbenzoïque. Son isomérisation, par la chaleur seule, ou en présence de chlorure de zinc anhydre, fournit un produit unique, la paraéthoxyphényl 2 butanone 3. Ce résultat permet de conclure que la rupture oxydique s'est produite du côté du carbone porteur du radical paraéthoxyphényle et a été suivie de la migration d'un radical méthyle, comme l'indique le schéma suivant :



Ce qui montre que la capacité affinitaire du radical paraéthoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux radicaux méthyle.

Préparation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.
p. $C^2H^5OC^6H^4.CH=C(CH^3)_2$.

Ce composé a déjà été décrit par KLAGES (1) qui le prépare par réduction de l'isobutyrylphénétol par le sodium et l'alcool, avec une perte ultérieure d'eau ; en soumettant à deux reprises le composé à la réduction l'auteur a obtenu le composé éthylénique presque pur ; en opérant

(1) KLAGES : Ber. d. deut. Chem. ges., 37, p. 4001.

rant de la même façon, même après une deuxième réduction, nous avons retrouvé de l'alcool non déshydraté, aussi, après une seule réduction, nous avons décidé d'isoler l'alcool, que nous déshydratons ensuite.

Préparation de la paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.

Cette cétone a été déjà préparée par GATTERMANN (1) par une condensation du type FRIEDEL et GRAFT ; en opérant à 0°, KLAGES (2) a amélioré le rendement et l'a fait monter à 56 % de la théorie. Afin de l'augmenter encore, nous avons remplacé le chlorure d'isobutyryle par l'anhydride isobutyrique, suivant la méthode d'ADAMS et NOLLER (3), ce qui nous permet d'atteindre un rendement de 75 %. Nous avons opéré comme suit : 61 g. de phénétol (0,5 mol.) sont dissous dans 200 cm³ de sulfure de carbone et additionnés de 147 g. (1,1 mol.) de chlorure d'aluminium ; on ajoute peu à peu, en agitant vivement, 95 g. (0,6 mol.) d'anhydride isobutyrique ; une réaction se manifeste immédiatement et se poursuit très normalement, avec un abondant dégagement d'Hcl. On peut laisser la température atteindre le point d'ébullition du sulfure de carbone sans nuire au résultat de l'opération. Une fois l'addition terminée, ce qui demande une vingtaine de minutes, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Après le retour à la température ambiante, le produit est versé sur de la glace pilée, et l'alumine précipitée est dissoute avec de l'acide chlorhydrique concentré. On décante, on lave le sulfure de carbone avec de la soude diluée puis avec de l'eau ; on sèche sur sulfate de sodium anhydre, et on évapore le sulfure de carbone. La distillation du résidu fournit 65 g. de cétone, passant à 168° sous 20 mm. (Rdt : 75 %) ; la cétone se prend en masse aussitôt et, après recristallisation dans l'éther, se pré-

(1) GATTERMANN: *Ber. d. deut. chem. Ges.* 2323 (1890), 1206.

(2) KLAGES: *Ber. d. deut. chem. Ges.* 35 (1903), p. 2262 et 37, p. 4001.

(3) ADAMS et NOLLERS: *Loc. cit.*

sente sous forme de cristaux blancs fusibles à 41°, comme l'indique KLAGES.

Paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1.

Ce carbinol se prépare en réduisant l'isobutyrylphénétol, dont on vient d'indiquer la préparation, par le sodium et l'alcool. KLAGES passait directement de la cétone au dérivé éthylénique sans isoler, comme nous l'avons fait, le carbinol intermédiaire.

Dans un ballon de deux litres en pyrex surmonté d'un bon réfrigérant, également en pyrex, on place 36 g. d'isobutyrylphénétol dissous dans 360 cm³ d'alcool absolu, et on ajoute en une seule fois 36 g. de sodium. La réaction commence aussitôt et dégage une très grande quantité de chaleur, qui fait distiller l'alcool dans le réfrigérant où il se condense. Une fois la réaction terminée, c'est-à-dire quand le dégagement d'hydrogène a à peu près cessé, on laisse refroidir, et après avoir eu soin d'enlever les petits morceaux de sodium qui pourraient rester, on ajoute un peu d'eau et on distille l'alcool au bain-marie ; on épuise le résidu par l'éther, sèche l'éther sur du sulfate de sodium anhydre et l'évapore. Le résidu est distillé sous 15 mm. ; les têtes fournissent à 128° un peu de composé éthylénique provenant de la déshydratation du carbinol ; on sépare ensuite à 153° le carbinol, qui cristallise aussitôt. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il est fusible à 37° ; c'est un corps blanc, possédant une odeur agréable.

Analyse : Substance=0,1807 ; H²O=0,1501. CO²=0,4944. Trouvé : H % = 9,23. C % = 74,6. Calculé pour C¹²H¹⁸O² : H % = 9,27. C % = 74,2.

— *Déshydratation de l'alcool.* — Déshydraté par la ponce sulfurique, le carbinol, dont on vient de voir la préparation, se transforme en paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

On chauffe le carbinol à la pression atmosphérique en présence de quelques grains de ponce sulfurique ; il se déshydrate intégralement et fournit le composé éthylénique qui distille à 128° sous 15 mm. Sa densité et son

indice de réfraction sont : $D_4^{17}=0,9470$ et $n_0^{17}=1,5472$, comme l'indique KLAGES.

Paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

Ce composé est obtenu par action de l'acide perbenzoïque en solution étherée sur le paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

A 272 cm^3 d'une solution étherée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1,2 g. d'oxygène actif, on ajoute 12 g. de composé éthylénique dissous dans 100 cm^3 d'éther anhydre. On maintient d'abord les produits dans la glace puis on leur laisse reprendre peu à peu la température ambiante. Au bout de 53 heures un dosage indique qu'il ne reste plus que 0,1 g. d'oxygène actif. On neutralise alors soigneusement la solution étherée avec de la soude diluée, l'agite avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de sodium anhydre et évapore l'éther. Le résidu, distillé sous pression réduite, passe à 138° sous 15 mm. sous forme de liquide incolore. L'absence de combinaison avec la semicarbazide prouve l'absence de composé aldéhydique ou cétonique. On obtient 10 g. d'époxyde, ce qui constitue un rendement de 77 % de la théorie. L'indice de cet époxyde est $n_0^{25}=1,508$ et sa densité $D_0^\circ=1,03$.

Analyse : Substance==0,168. $\text{H}_2\text{O}=0,1380$. $\text{CO}_2=0,5053$. Trouvé : H % = 0,10. C % = 82,02. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}_2$: H % = 9,09. C % = 81,81.

Isomérisation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane.

Nous avons isomérisé le paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1-2 propane par la chaleur seule ou en présence de chlorure de zinc anhydre. Quel que soit le mode d'isomérisation, nous avons obtenu un unique produit : la paraéthoxyphényl 2 butanone 2 ; nous indiquons plus loin la façon dont nous l'avons caractérisé.

Isomérisation par la chaleur seule. — Une simple distillation à la pression atmosphérique isomérisé en partie cet époxyde. Le produit brut passe sans pointe fixe aux

environs de 255° et le distillat mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium fournit un précipité peu abondant constitué, comme nous le montrerons plus loin, uniquement par la semicarbazone de la paraéthoxyphényl 2 butanone 3.

Isomérisation en présence de chlorure de zinc anhydre. — On chauffe l'époxyde avec une trace de chlorure de zinc anhydre, jusqu'à ce qu'on ait provoqué l'isomérisation, qui se manifeste par une effervescence de la masse liquide. On transvase dans un autre ballon et on distille sous pression réduite. Le produit d'isomérisation, distillé à 145° sous 15 mm., est constitué par un produit qui, mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, fournit presque quantitativement une semicarbazone unique, fusible à 166° , identifiée avec celle obtenue dans l'isomérisation par la chaleur seule. (Rendement de 90 % de la théorie). La densité du produit d'isomérisation est $D_0^{\circ}=1,03$ et son indice de réfraction $N_D^{15}=1,512$.

Dosage d'azote de la semicarbazone (DUMAS) : Substance : 0,1079 ; volume d'azote : $15,65 \text{ cm}^3$; $H=758$, $t=15^{\circ}$; $1 \text{ cm}^3=1,182 \text{ mg.}$; trouvé : $N \%=17,2$. Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N^3$: $N \%=16,86$.

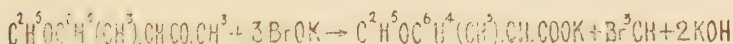
Caractérisation du produit d'isomérisation de l'époxyde.

Le produit d'isomérisation se combine, comme on l'a déjà dit, à la semicarbazide, ce qui indique la présence d'une fonction aldéhydique ou cétonique ; le dosage d'azote de sa semicarbazone montre qu'il répond à la formule brute d'un isomère de l'époxyde. Par analogie avec le composé orthoéthoxylé, prévoyant avoir obtenu, parmi les trois isomères possibles, la cétone méthylée, nous avons soumis le produit à l'action de l'hypobromite de potassium, qui nous a fourni de l'acide paraéthoxyhydratropique et du bromoforme, confirmant ainsi la structure présumée. On peut conclure de tous ces faits que le produit d'isomérisation de l'époxyde est la paraéthoxyphényl 2 butanone 3.

Coupure par KOBBr du produit d'isomérisation. — 5 g. de brome dans 80 cm³ d'eau sont peu à peu décolorés par 7 g. de potasse dissous dans 8 cm³ d'eau ; on ajoute 2 g. de produit et on agite pendant une journée. On constate alors qu'il s'est formé au fond du ballon, une huile de forte densité que l'on isole par décantation. On épuise à l'éther les eaux vérifiées alcalines, éliminant ainsi tous les produits neutres. On fait ensuite passer dans l'eau jusqu'à réaction acide un courant de gaz sulfureux, qui détruit l'excès d'hypobromite restant dans l'eau, et libère les acides de leurs sels alcalins. On épuise à l'éther. L'éther, lavé et séché, est évaporé au bain-marie ; le résidu, recristallisé dans l'eau, fond à 69° et est identifié directement avec l'acide paraéthoxyhydratropique.

L'huile recueillie au début du traitement est identifiée avec le bromoforme : par son odeur, sa réaction colorée avec la résorcine, et par son point d'ébullition.

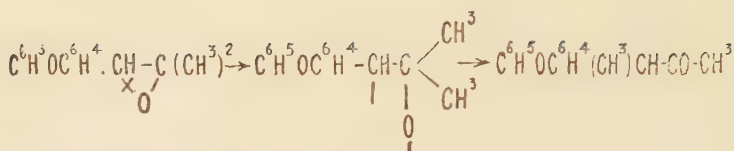
On peut schématiser l'action de l'hypobromite, de la façon suivante :



3° PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 ÉPOXY 1-2 PROPANE. $C^6H^5OC^6H^4 \underset{\text{—|—}}{CH-O-C(CH^3)_2}$.

Cet époxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution dans l'éther sur le paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. L'isomérisation, effectuée par la chaleur seule ou en présence de chlorure de zinc anhydre, fournit un unique produit, la paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

La rupture oxydique se produit donc du côté du carbone porteur du radical paraphénoxyphényle, et est suivie de la migration d'un méthyle, d'après le schéma suivant :



Il est donc permis de conclure que la capacité affinitaire du radical paraphénoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est plus grande que celles de deux méthyles.

Préparation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.
p. C⁶H⁵OC⁶H⁴. CH=C. (CH³)².

Ce composé se forme par réduction de la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1 par le sodium et l'alcool et déshydratation du carbinol obtenu.

Préparation de la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.

Nous avons employé pour la préparation de cette cétone la réaction de FRIEDEL et CRAFT, avec les modifications qu'y ont apportées ADAMS et NOLLERS (1). Nous avons d'abord essayé de faire réagir le chlorure d'isobutyryle sur l'oxyde de diphényle, en présence de chlorure d'aluminium au sein du sulfure de carbone ; la réaction était irrégulière. Nous avons fait varier les modes d'introduction des différents produits entrant en réaction ainsi que la température et le temps de chauffage, sans constater de supériorité dans l'une de ces façons d'opérer et sans que les rendements ne soient meilleurs dans aucun cas. C'est alors qu'au lieu d'employer le chlorure d'isobutyryle nous avons utilisé l'anhydride isobutyrique suivant les indications d'ADAMS et NOLLERS (1). Le rendement a alors atteint 75 %.

Avant d'indiquer la façon dont nous avons opéré, nous rappellerons la préparation de l'oxyde de diphényle.

Oxyde de diphényle. — Nous avons utilisé la méthode

(1) ADAMS et NOLLERS: *Loc. cit.*

de préparation indiquée par ULLMANN (2). Dans un ballon, on mélange 177 g. de phénol (1 mol. 1/4), 235 g. (1 mol.) de bromobenzène et 93 g. de potasse; on ajoute 0,1 gr. de poudre de cuivre ordinaire (du commerce). Le ballon est muni d'une colonne avec un tube latéral à son extrémité supérieure. On chauffe au bain d'huile, aux environs de 190° (température du bain d'huile); le contenu du ballon entre en effervescence et en même temps il se dépose d'importantes quantités de bromure de potassium. L'eau formée, entraînant du bromobenzène, est accueillie à la sortie du tube latéral. On laisse la température monter jusqu'à 210°, 230°; le bromobenzène recueilli est remplacé dans le ballon. Après un chauffage de 2 heures-2 heures 1/2 à cette température, la réaction est terminée. On entraîne le contenu du ballon à la vapeur d'eau; il passe d'abord une petite quantité de bromobenzène reconnaissable à son odeur, puis le phényl'éther tout à fait pur qui, bientôt cristallisé, est essoré. Pour saisir le moment où l'oxyde de diphényle commence à passer, il est bon de recueillir les produits entraînés par portions séparées et quand l'odeur du bromobenzène semble disparue, de refroidir le produit entraîné avec quelques morceaux de glace; on voit alors l'oxyde cristalliser.

Il se présente sous forme de beaux cristaux qui, après dessiccation, sont fusibles à 28°. Les rendements sont excellents. C'est avec ce produit que nous avons effectué la synthèse de la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on a introduit 85 g. (0,5 mol.) d'oxyde de diphényle dissous dans 200 cm³ de sulfure de carbone, on ajoute 147 g. (1,1 mol.) de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, puis peu à peu et en agitant vivement 95 g. (0,6 mol.) d'anhydride isobutyrique. La réaction commence immédiatement, accompagnée d'un abondant dégagement d'Hcl; l'addition de l'anhydride peut être effectuée rapi-

(2) ULLMANN et SPONAGEL: *Ber.* 38, 2211, 1905; *J. chem. Soc.*, 92, 38, 1907; A. 350.

dement sans nuire au rendement ; on peut laisser monter la température jusqu'au point d'ébullition du sulfure de carbone. Une fois l'addition d'anhydride terminée, on chauffe les produits au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement. Après le retour à la température ordinaire on verse le contenu du ballon sur de la glace et on dissout l'abondant précipité d'alumine qui s'est formé par de l'acide chlorhydrique concentré. On décante le sulfure de carbone, on le lave avec de la soude diluée puis avec de l'eau ; on le sèche sur sulfate de sodium anhydre et on l'évapore au bain-marie. Le résidu, distillé sous pression réduite, passe à 205° sous 16 mm. La cétone se présente sous forme de liquide vert clair, assez visqueux, de densité $D_0^\circ = 1,10$ et d'indice de réfraction $n_0^{15} = 1,577$. Le rendement de l'opération est de 75 % de la théorie. Mise en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, cette cétone fournit une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 190°.

Dosage d'azote (DUMAS) : Substance = 0,097 ; volume d'azote = 11,6 cm³. H = 763, t = 17° ; 1 cm³ = 1,18. Trouvé : N % = 14,15. Calculé pour : C¹⁷H¹⁹O²N³ : N % = 14,14.

Paraphénoxyphényl 1, méthyl 2, propanol 1.

La cétone dont on vient d'indiquer la préparation a été réduite en alcool au moyen du sodium et de l'alcool absolu.

Dans un ballon de deux litres en pyrex surmonté d'un long réfrigérant en pyrex, on place 40 g. de cétone dissous dans 400 cm³ d'alcool absolu. La réaction commence aussitôt, dégageant une très grande quantité de chaleur ; l'alcool distille dans le réfrigérant où il se condense. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on laisse les produits revenir à une température plus basse et, après avoir eu soin d'enlever les petits morceaux de sodium qui pourraient n'avoir pas été dissous, on ajoute un peu d'eau et on distille l'alcool au bain-marie. On épuise les eaux à l'éther, sèche l'éther sur sulfate de so-

dium anhydre et distille sous pression réduite le résidu d'évaporation de l'éther, qui passe à 209° sous 18 mm. On obtient ainsi 37 g. d'un produit, d'odeur agréable et peu forte, fixant très légèrement le brome, ce qui indique qu'une trace de composé éthylénique provenant d'une légère déshydratation du carbinol accompagne ce dernier. Ne voulant pas nuire au rendement de la réaction en modérant l'action du sodium et de l'alcool, nous n'avons pas cherché à éviter cette légère déshydratation.

L'incide de réfraction du produit obtenu, donné à titre d'indication, est $n_D^{15} = 1,565$.

Déshydratation de l'alcool. — Le produit brut résultant de la réduction de la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1 est déshydraté au moyen de la ponce sulfurique et fournit le paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Le carbinol brut est chauffé à la pression atmosphérique en présence de quelques grains de ponce sulfurique, puis l'eau formée est chassée. Le composé éthylénique passe à 183° sous 16 mm. sous forme de liquide vert jaunâtre. Ce composé fixe le brome et possède une densité $D_4^{20} = 1,05$ et un indice de réfraction $n_D^{15} = 1,584$.

Analyse : Substance = 0,2030. $H_2O = 0,1291$. $CO_2 = 0,6405$. Trouvé H % = 7,06. C % = 86,00. Calculé pour : $C^{16}H^{16}O^2$: H % = 7,14. C % = 85,71.

Paraphénoxyphényl 1, méthyl 2, epoxy 1-2 propane.

A une solution étherée de 38 cm³ d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1,6 g. d'oxygène actif, on ajoute 21 g. de paraphénoxyphényl 1, méthyl 2, propène 1, dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre ; la réaction commencée dans le mélange réfrigérant se poursuit ensuite à la température ordinaire. Au bout de 50 heures, un dosage effectué indique qu'il n'y a plus d'oxygène actif dans la solution. On neutralise soigneusement avec une solution de potasse à 10 %, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, et évapore l'éther au bain-marie. Le résidu d'évaporation d'abord distillé sous 6 mm. fournit un liquide parfaitement clair, qui, redistillé sous 14 mm., passe à point fixe à 190°. Mis en contact avec la semi-

carbazide, il ne donne aucune combinaison, ce qui prouve l'absence de produit aldéhydique ou cétonique. On obtient 16 g. d'oxyde de paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. (Rendement=71% de la théorie). Il est à remarquer que si on distille directement le produit résiduel de l'évaporation de l'éther sous la pression de 14 mm., l'époxyde passe mélangé à son produit d'isomérisation, ce qui doit être attribué plutôt à une impureté qu'à la chaleur puisque, comme on le verra, il ne s'isomériser qu'en partie quand on le distille à la pression atmosphérique. L'époxyde est un liquide incolore de densité $D_4^{20} = 1,11$ et d'indice $n_D^{25} = 1,561$.

Analyse : Substance=0,1280. $H^2O=0,0774$. $.CO^2=0,3764$. Trouvé : H %=6,71. C %=80,15. Calculé pour : $C^{36}H^{16}O^2$: H %=6,66. C %=80,00.

Isomérisation du paraphénoxyphényl 1, méthyl 2, époxy 1-2 propane.

L'isomérisation de cet époxyde a été effectuée suivant plusieurs modes ; nous avons soumis ce composé à l'action de la chaleur, soit seule, soit en présence de terre d'infusoire ou de chlorure de zinc anhydre ; nous n'avons obtenu qu'un seul produit, la paraphénoxyphényl 1 butanone 3, caractérisé comme on le verra plus loin.

Isomérisation par la chaleur seule. — Si on effectue la distillation de l'oxyde à la pression atmosphérique, par suite de la haute température d'ébullition, il se résinifie notablement ; cependant vers 330°-340° passe un liquide jaunâtre qui, rectifié sous 15 mm., fournit vers 190° l'époxyde non isomérisé ; puis sans point fixe jusqu'à 205° distille un produit qui, mis au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, donne une unique semicarbazone, fondant à 156°5, et identifiée, comme on le verra plus loin, avec la semicarbazone de la paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

Isomérisation en présence de terre d'infusoire. — Si on fait passer l'époxyde sur de la terre d'infusoire chauffée à 400°, son isomérisation est totale et fournit la même cétone que précédemment.

Isomérisation en présence de chlorure de zinc anhydre.

— Chauffé avec du chlorure de zinc anhydre, l'époxyde s'isomérise de la même façon que par la chaleur, en donnant la paraphénoxyphényl 2 butanone 3. Cette cétone distille à 195° sous 13 mm., sous forme de liquide incolore de densité $D_0^0=1,10$ et d'indice $n_D^{20}=1,565$ (Rdt=71 % de la théorie). Comme on l'a vu, sa semicarbazone, recristallisée dans l'alcool, fond à 156°5.

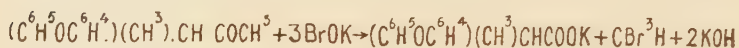
Dosage d'azote (DUMAS) : Substance=0,128 ; volume d'azote=15,5 ; H=761, t=18° ; 1 cm³=1,176. Trouvé : N %=14,3. Calculé pour : :C¹⁷H¹⁹O²N³ : N %=14,14.

Caractérisation du produit d'isomérisation.

Comme nous venons de le voir, le produit d'isomérisation de l'époxyde se combine à la semicarbazide et le dosage d'azote de la semicarbazone formée montre que son poids moléculaire correspond à celui d'un isomère de l'époxyde. Par raison d'analogie avec les séries homologues, soupçonnant avoir obtenu la cétone méthylée, nous avons soumis le produit à l'action des hypobromites. L'obtention d'un acide et de bromoforme a confirmé notre hypothèse. Nous concluons donc de tous ces faits que le produit d'isomérisation de l'époxyde est la paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

Action de l'hypobromite de potassium. — 100 cm³ d'eau contenant 7 g. de brôme, sont décolorés par addition d'une solution aqueuse de 10 g. de potasse ; on ajoute 5 g. de cétone et on agite pendant 12 heures. Une huile de forte densité, qui s'est formée au fond du ballon, est séparée par décantation et est reconnue être du bromoforme, caractérisé par son odeur, par sa réaction colorée avec la résorcine et par son point d'ébullition. On épuise à l'éther les eaux alcalines, on y fait passer un courant de gaz sulfureux jusqu'à réaction acide et on les épuise de nouveau à l'éther. On sèche ces éthers sur sulfate de sodium anhydre, et les évapore au bain-marie. Le résidu d'évaporation, difficile à purifier, est cristallisé deux fois dans l'alcool. Cet acide fond à 184°. Vu sa faible quantité il ne nous a pas été possible d'ef-

fectuer un dosage acidimétrique; nous pensons être en présence de l'acide paraphénoxyphényl, méthyl, acétique. La réaction peut se schématiser de la façon suivante :



CHAPITRE II

IODHYDRINES DES GLYCOLS



**Etude de leur formation par fixation
de l'acide hypoïodeux sur les composés
éthyléniques de formule $\text{Ar CH} = \text{C (CH}^3)^2$
(Ar = Ortho ou paraethoxyphenyle
et paraphenoxyphenyle**

La fixation de l'acide hypoïodeux sur les composés éthyléniques de formule générale $\text{ArCH}=\text{CRR}'$, dans lesquels Ar est un radical cyclique et RR' deux radicaux acycliques, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Dans les divers cas qui ont été étudiés, et qui sont résumés plus loin, l'addition de la molécule d'acide hypoïodeux a lieu tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, fournissant soit l'une, soit l'autre des deux iodhydrines théoriquement possibles (1) :

I. $\text{ArCHOH.CIRR}'$; II. $\text{ArCHI.COHR}'$.

On admet que cette différence de comportement dépend de la capacité affinitaire de Ar. ; lorsque celle-ci est inférieure à celle de deux radicaux RR' on obtient I ; dans le cas contraire on obtient II.

Par un raisonnement inverse, lorsque, dans des réactions analogues on obtient I, on conclut que la capacité affinitaire de Ar est supérieure à celle de RR' et qu'elle est inférieure quand on obtient II.

(1) Pour déterminer la structure des iodhydrines on a recours à leur déshalogénation qui s'effectue différemment suivant qu'il s'agit de I ou de II :

(I) $\text{ArCHOH.CIRR}'$ ————— $\text{Ar(RR')} \text{CCHO}$.

(II) $\text{ArCHI COHRR}'$ ————— $\text{Ar(R)CH CO R}'$.

.

On trouvera dans le tableau (1) suivant l'ensemble des résultats publiés jusqu'ici (2) :

Nature des radicaux	ArCHOH.		ArCHI		Conclusions	
	CIRR'		COHRR		Cap. aff. Ar.	Cap. aff. R.R'
Ar.						
C ⁶ H ⁵	CH ³	CH ³	—	+	C ⁶ H ⁵ < 2CH ³	
C ⁶ H ⁵	CH ³	C ² H ⁵	—	+	C ⁶ H ⁵ < CH ³ + C ² H ⁵	
C ⁶ H ⁵	CH ³	C ⁷ H ⁷	—	+	C ⁶ H ⁵ < CH ³ + C ⁷ H ⁷	
pCH ³ OC ⁶ H ⁴	CH ³	CH ³	+	—	pCH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
O.CH ³ OC ⁶ H ⁴	CH ³	CH ³	+	—	O.CH ³ OC ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
pCH ³ C ⁶ H ⁴	CH ³	CH ³	+	—	pCH ³ C ⁶ H ⁴ > 2CH ³	
CH ² O ² C ⁶ H ³	CH ³	CH ³	+	—	CH ² O ² C ⁶ H ³ > 2CH ³	

Un seul composé donne à la fois les deux iodhydrides isomères : le m. CH³OC⁶H⁴CH=C(CH³)², ce qui permettrait de conclure que la capacité affinitaire du radical m. méthoxyphényle est sensiblement égale à celle de deux méthyles.

Si le raisonnement inverse formulé ci-dessus est correct, on peut, d'après la structure de l'iodhydride formée par addition de IOH sur ArCH=CRR', tirer des conclusions sur les capacités affinitaires de Ar par rapport à celles de RR'.

Nous avons ainsi été amené à étudier par cette méthode les capacités affinitaires de l'orthoéthoxyphényle, du paraéthoxyphényle, et du paraphénoxyphényle par rapport à celles de deux méthyles, comme nous l'avons déjà fait dans ce travail en recourant à d'autres réactions. A cet effet nous avons examiné le mode de fixation de IOH sur les composés éthyléniques de formule ArCH=C(CH³)², dans lesquels Ar est successivement l'un des trois radicaux cycliques envisagés. Dans les trois cas étudiés nous avons toujours obtenu une iodhydride de

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1679.

(2) Il est convenu que dans ce tableau la formation de l'un des produits est exprimée par une croix et l'absence de produit par un trait.

la forme $\text{ArCHOHCl}(\text{CH}_3)^2$, dont la structure était fixée par la nature exclusivement aldéhydrique de son produit de déshalogénéation. On peut donc conclure, en accord avec les résultats déjà obtenus dans l'isomérisation des époxydes, que les capacités affinitaires des radicaux ortho ou paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle sont supérieures à celles de deux méthyles.

Avant de développer l'étude expérimentale particulière de chacune des séries envisagées, nous croyons bon de faire un exposé des techniques employées pour la préparation et la déshalogénéation des iodhydrines et pour la caractérisation des produits de déshalogénéation.

**1. — Généralités sur la préparation des iodhydrines,
sur leur déshalogénéation
et sur la caractérisation des produits obtenus.**

Les composés éthyléniques utilisés par nous pour l'étude de la fixation de l'acide hypoïodeux sont les mêmes que ceux nous ayant servi dans la préparation des époxydes étudiés dans le chapitre précédent, et dont le mode d'obtention a été indiqué plus haut.

Pour fixer l'acide hypoïodeux, nous avons adopté la technique décrite par LIPPMANN (1) et BOUGAULT (2). Au composé éthylénique $\text{ArCH}=\text{C}(\text{CH}_3)^2$ dissous dans l'éther on additionne au fur et à mesure de sa formation, l'acide hypoïodeux naissant, obtenu par action de deux molécules d'iode sur une molécule d'oxyde jaune de mercure en présence d'une molécule d'eau :



Avec les trois composés éthyléniques étudiés les rendements de la réaction, relativement faibles si on emploie de l'oxyde jaune du commerce, se trouvent nettement améliorés sans cependant être élevés, si on le remplace par de l'oxyde jaune fraîchement précipité.

(1) LIPPMANN: *Comp. Rend. Ac. Sc.*, 63 (1866), p. 968.

(2) BOUGAULT: *Compt. Rend. Ac. Sc.*, 131 (1900), p. 529.

Après décantation de l'iodure de mercure formé, la solution contenant l'excès d'iode et l'iodure de mercure, qui a pu se solubiliser, est agitée successivement avec une solution d'hyposulfite de sodium pour éliminer l'iode, et avec une solution concentrée d'iodure de potassium pour éliminer l'iodure mercurique.

L'installabilité des iodhydrines ne permettant pas leur purification par distillation, nous n'avons pas pu les isoler ; d'ailleurs la connaissance de leur structure suffisant pour résoudre le problème que nous nous étions posé, nous avons soumis les iodhydrines brutes, en solution étherée, au réactif de déshalogénéation. Parmi les divers agents qui pouvaient être utilisés (oxyde jaune de mercure, potasse ou nitrate d'argent), nous avons choisi le nitrate d'argent, comme s'adaptant le mieux au but qui nous préoccupait. L'action oxydante ou nitrante de ce réactif pouvait être redoutée, mais l'expérience a heureusement montré qu'elle ne se manifestait pas vis-à-vis des composés envisagés par nous. La déshalogénéation a été poursuivie jusqu'à ce que la recherche de l'iode dans la solution étherée soit négative. Le produit résiduel de l'évaporation de l'éther est rectifié dans le vide.

Dans tous les cas la déshalogénéation des iodhydrines nous a conduit à un produit unique, combinable quantitativement à la semicarbazide. Par un titrage de l'azote contenu dans la semicarbazone nous nous sommes assuré qu'aucune dégradation de la molécule ne s'était produite au cours de la déshalogénéation. La faculté de combinaison avec le bisulfite de sodium, l'action réductrice vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal et de la liqueur de Fehling, nous ont paru des preuves suffisantes de la présence d'une fonction aldéhydique. Enfin, après oxydation, au moyen de l'oxyde d'argent, l'obtention d'un acide possédant le même nombre d'atomes de carbone, nous a permis de conclure à la présence du seul aldéhyde théoriquement possible, $\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CHO}$. On déduit de ce résultat que les trois iodhydrines étudiées étaient de la forme $\text{ArCHOH} \cdot \text{Cl} (\text{CH}_3)_2$.

Dans les trois chapitres qui vont suivre, nous donnerons successivement le détail des faits expérimentaux

concernant les trois séries que nous avons examinées, se rapportant à la fixation de l'acide hypoïodeux sur l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, sur le paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 et sur la paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

II. — Etude expérimentale.

1° ETUDE DU MODE DE FIXATION DE L'ACIDE HYPOÏODEX SUR L'ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPÈNE 1.

La déshalogénéation de l'iodhydrine obtenue par fixation d'acide hypoïodeux sur la double liaison de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 conduit à l'orthoéthoxyphényl 2 propanone 1.

On peut déduire de ces faits que l'iodhydrine formée dans ces conditions possède la structure :



ce qui permet de conclure que la capacité affinitaire du radical orthoéthoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux méthyles.

a) Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.

A 17 gr. d'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, dissous dans 200 cm³ d'éther saturé d'eau, on ajoute, alternativement et par petites quantités, 12 gr. d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité et 25 g. d'iode, en agitant constamment. La fixation d'iode tarde souvent et l'iode de mercure n'apparaît qu'après un long moment d'agitation. Une fois tout l'iode ajouté, on sépare par décantation la solution étherée de l'iodure mercurique. L'éther est agité vigoureusement, d'abord avec une solution d'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration, puis, après décantation, avec une solution de 3 g. d'iodure de potassium dans son poids d'eau, et enfin avec de l'eau pure. On décante et dessèche la solution, puis on ajoute peu à peu, en refroidissant et en agitant, 17 g. de nitrate d'argent dissous dans son poids d'eau ; la pré-

cipitation d'iodonitrate commence aussitôt ; on laisse en contact pendant une nuit. On filtre, décante, lave et sèche les éthers, puis, après s'être assuré qu'ils ne contiennent plus d'iode, on les évapore au bain-marie. On distille le résidu sous pression réduite. La majeure partie du distillat passe sans fixe aux environs de 122° sous 15 mm., puis la température monte et une petite quantité de produit distille également sans point fixe, vers 130° . Une nouvelle rectification de l'une ou de l'autre portion ne donne pas davantage de point fixe. La première portion, qui fixe très facilement le brôme, est vraisemblablement formée en majeure partie de composé éthylénique n'ayant pas réagi. La seconde portion fixe beaucoup moins facilement le brôme. On met les deux portions de la distillation au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide et d'acétate de sodium ; il se forme une semicarbazone et on obtient en tout 6 g. de produit brut que l'on recristallise dans l'alcool. Dans les eaux-mères on retrouve une importante quantité de composé éthylénique. Par hydrolyse de la semicarbazone, on obtient un produit passant à point fixe à 130° sous 13 mm., sous forme de liquide incolore, de densité $D_0^{\circ}=1,05$ et d'indice $n_D^{15}=1,514$. Le produit de déshalogénéation réduit facilement le nitrate d'argent à froid et assez facilement la liqueur de Fehling même à chaud ; il ne se combine pas au bisulfite de sodium. Il donne, comme on vient de le voir, une semicarbazone, fusible à 181° .

Dosage d'azote (DUMAS) : Substance=0,097 ; volume d'azote : 14,4 ; H=758 ; t= 22° ; 1 cm³=1,154. Trouvé : N %=17,1. Calculé pour : C¹³H¹⁹O²N³ : N %=16,86.

b) *Caractérisation du produit de déshalogénéation.*

Le produit de déshalogénéation de l'iodhydrique se combine, comme on l'a déjà dit, à la semicarbazide. Le dosage d'azote de la semicarbazone indique le poids moléculaire du produit. Son action réductrice vis-à-vis du nitrate d'argent permet d'admettre la présence d'une fonction aldéhydique. Enfin l'oxydation par l'oxyde d'argent fournit, comme nous le montrons plus loin, un acide

possédant le même nombre d'atomes de carbone que le produit initial. Seul, parmi les composés théoriquement possibles, l'aldéhyde trisubstitué peut donner toutes ces réactions. Nous pouvons donc affirmer que le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine est le méthyle 2 orthoéthoxyphényl 2 propanal 1.

Oxydation. — A 3 g. du produit de déshalogénéation dissous dans l'alcool on ajoute une solution saturée de 6 g. de nitrate d'argent dans l'eau, puis on homogénéise avec de l'alcool à 95° ; on précipite enfin l'oxyde d'argent par 6 g. de potasse finement pulvérisée. Après un chauffage d'une demi-heure au bain-marie, on filtre, rince le filtre à l'alcool, et jette dans l'eau; on distille l'alcool au bain-marie. Les eaux alcalines sont épuisées à l'éther, pour séparer les produits neutres, puis acidifiés, pour libérer les acides de leurs sels alcalins, et épuisées de nouveau à l'éther. Ces éthers, séchés sur sulfate de sodium anhydre, sont distillés au bain-marie. Le résidu se prend rapidement en masse. On fait recristalliser l'acide brut par refroidissement de sa solution dans un mélange d'éther de pétrole et d'un peu de benzine. L'acide pur est fusible à 140°, 141°. Son dosage acidimétrique indique comme poids moléculaire : $M=207$. Cet acide est donc l'acide orthoéthoxyphényldiméthylacétique, provenant de l'oxydation du méthyle 2 orthoéthoxyphényl 2 propanal 1.

2° ETUDE DU MODE DE FIXATION DE L'ACIDE HYPOÏODEUX SUR LE PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPÈNE 1.

L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à l'iodhydrine résultant de la fixation d'acide hypoïdeux sur le paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 conduit au paraéthoxyphényl 2 propanal 1. On peut donc conclure que l'iodhydrine initiale avait la structure



ce qui permet d'admettre que la capacité affinitaire du radical paraéthoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux radicaux méthyle.

a) *Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.*

A 15 g. de paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, dissous dans 200 cm³ d'éther saturé d'eau, on ajoute peu à peu et alternativement 10 g. d'oxyde jaune de mercure et de l'iode en agitant constamment. L'iode se fixe très lentement ; il semble même que quand la moitié de la quantité théorique (21 g.) a été ajoutée, il ne se fixe plus. On arrête et on sépare par décantation la solution éthérée de l'iodure mercurique formé. L'éther est agité vivement avec 3 g. d'iodure de potassium dissous dans le minimum d'eau, puis avec de l'hyposulfite de sodium. On ajoute alors, peu à peu et en agitant, une solution de 10 g. de nitrate d'argent, dans son poids d'eau ; la précipitation d'iodonitrate d'argent commence tout de suite ; on laisse en contact pendant 24 heures en agitant de temps en temps. On filtre, décante, sèche les éthers sur sulfate de sodium anhydre, et les évapore au bain-marie. Le résidu est alors distillé sous pression réduite. Il passe d'abord, à 126° sous 13 mm., une quantité assez importante de composé éthylénique n'ayant pas réagi, puis à 140°, 5 g. d'un liquide incolore, de densité : $D_0^\circ = 1,03$ et d'indice $n_D^{15} = 1,521$. Ce produit se combine au bisulfite de sodium et réduit la liqueur de Fehling. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il fournit une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 160°.

Dosage d'azote (DUMAS) : Substance = 0,133, volume d'azote = 19 cm³ ; H = 758 ; t = 15° ; 1 cm³ = 1,182 ; trouvé : N % = 16,9 ; calculé pour C¹³H¹⁹O²N³ : N % = 16,86.

b) *Caractérisation du produit de déshalogénéation.*

Le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine, au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, fournit, comme nous venons de le voir, une semicarbazone ; son poids moléculaire est déduit du dosage d'azote de la semicarbazone. La faculté de combinaison avec le bisulfite de sodium et l'action réductrice vis-à-vis de la liqueur de Fehling décèlent sa fonction aldéhydique. En-

fin, traité par l'oxyde d'argent, il conduit, comme on le verra plus loin, à un acide possédant le même nombre d'atomes de carbone. Or, parmi les composés pouvant théoriquement se former dans la déshalogénéation, seul l'aldéhyde trisubstitué peut conduire à ces résultats; on peut donc conclure que le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine est le méthyl 2 paraéthoxyphényl 2 propanal 1.

Oxydation: A 5 g. de produit dissous dans l'alcool, on ajoute une solution de 10 g. de nitrate d'argent dans le minimum d'eau et on homogénéise avec de l'alcool à 95°; on précipite ensuite l'oxyde d'argent avec 10 g. de potasse finement pulvérisée. Après chauffage d'une demi-heure au bain-marie, on filtre, rince le filtre à l'alcool et après addition d'eau, distille l'alcool au bain-marie. Les eaux alcalines sont épuisées à l'éther pour séparer les produits neutres, puis acidifiées pour libérer les acides de leurs sels alcalins, et épuisées de nouveau à l'éther. Les éthers séchés sur sulfate de sodium anhydre sont évaporés au bain-marie. Le résidu est repris par un mélange d'eau et d'alcool; l'acide cristallise en beaux cristaux blancs fusibles à 87° (Poids moléculaire trouvé = 207,4).

3° ETUDE DU MODE DE FIXATION DE L'ACIDE HYPOÏODEUX SUR LE PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPÈNE 1.

La déshalogénéation de l'iodhydrine obtenue par fixation d'acide hypoïodeux sur le paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 fournit le méthyl 2 paraphénoxyphényl 2 propanal 1. Ce résultat permet d'affirmer que l'iodhydrine possède la structure



et autorise à conclure que la capacité affinitaire du radical paraphénoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux méthyles.

a) Préparation de l'iodhydrine et déshalogénéation.

A 22 g. de paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, dissous dans 200 cm³ d'éther saturé d'eau et tenant en

suspension 11 g. d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité, on ajoute de l'iode, peu à peu et en agitant constamment. Celui-ci est lent à réagir et l'iodure de mercure n'apparaît qu'après un long moment d'agitation; la réaction pour s'amorcer nécessite le plus souvent l'exposition aux rayons ultraviolets. La liqueur ne se décolore jamais complètement. Après une addition d'environ 13 g., l'iode ne semble plus se fixer. On sépare par décantation la solution éthérée de l'iodure mercurique. L'éther est agité vigoureusement avec une solution de 3 g. d'iodure de potassium dans l'eau, puis avec de l'hyposulfite de sodium, qui ne la décolore pas complètement. On ajoute alors peu à peu et en agitant une solution aqueuse concentrée de 10 g. de nitrate d'argent. La précipitation d'iodonitrate d'argent ne commence pas tout de suite. On laisse en contact 24 heures, puis on filtre et on décante; on évapore ensuite la moitié du volume d'éther et on remet sur nitrate d'argent; un précipité se forme à nouveau; on laisse en contact pendant un jour. On répète cette opération jusqu'à cessation de précipité par addition de nitrate d'argent. Les éthers filtrés et séchés sont évaporés au bain-marie et le résidu est distillé sous pression réduite. Il passe d'abord à 180° sous 13 mm., une quantité importante de produit, puis sans point fixe de 180° à 192° une portion beaucoup plus faible de distillat. La première portion de la distillation fixe énergiquement le brome et est reconnue comme formée du composé éthylénique n'ayant pas réagi. Une seconde rectification de la deuxième portion ne donne pas davantage de point fixe. Au contact du bisulfite de sodium elle fournit une combinaison bisulfitique, qui se forme assez mal et par suite ne peut être purifiée convenablement. Son produit d'hydrolyse passe à la distillation aux environs de 192° sous 13 mm., coloré en jaune et extrêmement visqueux. L'indice de réfraction pris à titre d'indication, étant donné le manque de pureté du produit, est $n_D^{25}=1,576$. Ce composé réduit la liqueur de Fehling, et, mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate

de sodium, fournit, après plusieurs jours et en assez faible quantité, une semicarbazone qui, après trois recristallisations dans l'alcool, fond à 165°.

Dosage d'azote (DUMAS): Substance = 0,104. Volume d'azote : 12,6; H=763. $t=17^{\circ}$. $1\text{ cm}^3=1,18$. Trouvé : N % = 14,24. Calculé pour: $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{N}^3$: N % = 14,14.

b) *Caractérisation du produit de déshalogénéation.*

Le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine se combine, comme on vient de le voir, à la semicarbazide; son poids moléculaire, déduit du dosage d'azote de la semicarbazone formée, indique que l'on se trouve bien en présence d'un des isomères pouvant théoriquement se former dans la déshalogénéation. Son action réductrice vis-à-vis de la liqueur de Fehling, sa faculté de combinaison avec le bisulfite de sodium nous paraissent des preuves suffisantes de sa fonction aldéhydique, que l'obtention d'un acide par oxydation argentine semble confirmer. Tous les autres isomères possibles étant connus, à savoir la paraphénoxyphényl 2 butanone 3, le méthyl 2 paraphénoxyphényl 3 propanone 3 et le paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 époxy 1.2 propane, les deux premiers fournissant des semicarbazones différentes de celle obtenue à partir du produit de déshalogénéation de l'iodhydrine, il est permis d'affirmer que celui-ci est le méthyl 2 paraphénoxyphényl 2 propanal 1.

Oxydation: Effectuée selon la technique déjà indiquée, l'oxydation par l'oxyde d'argent conduit à un acide, très difficile à purifier et qui, recristallisé dans l'eau, fond à 134°. L'ayant obtenu en trop petite quantité, il ne nous a pas été possible d'effectuer son dosage acidimétrique.

CHAPITRE III

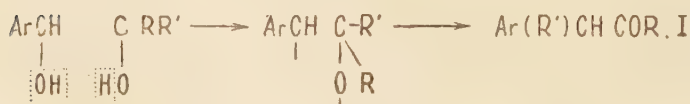
GLYCOLS $\text{Ar CHOH.COH (CH}^3)^2$

Etude de leur deshydratation

($\text{Ar} = \text{o}$ ou $\text{p. C}^2\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4$ ou $\text{p. C}^6\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4$)

La deshydratation des glycols secondaires tertiaires a déjà été effectuée sur un certain nombre de composés de formule générale $\text{ArCHOH.COH RR}'$, dans lesquels Ar représente un radical cyclique et RR' deux radicaux acycliques.

Les dérivés qui ont été traités se comportent de deux façons différentes; la deshydratation s'effectue par élimination pour les uns de l'oxhydyle secondaire I, pour les autres de l'oxhydyle tertiaire II.



Certains auteurs admettent que le départ privilégié de l'un ou l'autre des oxhydyles est subordonné aux capacités affinitaires de Ar et RR' . Lorsque la capacité affi-

nitaires de Ar est supérieure à celle de RR', l'oxhydryle secondaire est le plus facile à éliminer, tandis que lorsque les capacités affinitaires des radicaux sont dans un rapport inverse, l'oxhydryle tertiaire est labile.

Pour cette raison, quand, dans la déshydratation de glycols de cette forme, le départ de l'oxhydryle secondaire est établi la supériorité de la capacité affinitaire de Ar peut être déduite; dans le cas inverse on admet la supériorité de celle de RR'.

Adoptant l'explication donnée plus haut du mode de déshydratation des glycols, nous avons comparé, comme nous l'avons déjà fait au moyen de réactions précédemment décrites, les capacités affinitaires des radicaux ortho ou paraéthoxyphényle ou paraphénoxyphényle, en déshydratant par la chaleur les glycols



dans lesquels Ar est successivement l'un des trois radicaux étudiés.

Pour les trois composés examinés, la déshydratation par la chaleur s'effectue par départ de l'oxhydryle secondaire (I), comme le montre la nature du produit résultant, et confirme la supériorité des capacités affinitaires des trois radicaux par rapport à celle de deux méthyles.

Si les résultats obtenus par l'action de la chaleur corroborent les conclusions tirées de l'isomérisation des époxydes et de la fixation de l'acide hypoïodeux, il n'en est pas toujours de même de ceux auxquels conduit la déshydratation effectuée au moyen de l'acide sulfurique à 50 %. Pour le paraéthoxyphényldiméthylglycol les résultats de l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique sont rigoureusement concordants; pour le paraphénoxyphényldiméthylglycol, à côté de la cétone obtenue par action de la chaleur, on trouve, par action de l'acide sulfurique, de l'aldéhyde trisubstitué, provenant de l'élimination de l'oxhydryle tertiaire. Quant à l'action de l'acide sur l'orthoéthoxyphényldiméthylglycol, elle diffère entièrement de celle de la chaleur et conduit à l'aldé-

hyde trisubstitué, par élimination exclusive de l'oxhydryle tertiaire.

Malgré l'apparence, nous ne croyons pas que les résultats s'opposent de façon irréductible. En effet, d'une part, la déshydratation par l'acide comporte l'addition d'un réactif dont l'action n'est pas élucidée, mais dont, en tout cas, de nombreux exemples ont montré l'influence de la concentration; d'autre part, la déshydratation par la chaleur permet d'envisager la possibilité de formation d'un peu d'aldéhyde, puis, à la température d'expérience, soit de son isomérisation en cétone, soit, plus vraisemblablement, de sa résinification. Sans pouvoir infirmer ni confirmer rigoureusement une de ces hypothèses, nous accorderons cependant plus de crédit à la déshydratation par la chaleur dont les résultats sont en accord avec ceux acquis dans les réactions précédemment décrites. Nous dirons donc que les capacités affinitaires des radicaux ortho ou paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle, sont supérieures à celles de deux méthyles et par suite à celle du phényle.

I. — Généralités sur la préparation et la deshydratation des glycols.

a) Préparation des glycols.

Les trois glycols de formule $\text{ArCHOHCOH}(\text{CH}_3)_2$, dont nous venons d'étudier le mode de déshydratation, ont été obtenus par action de l'iodure de magnésium méthyle, sur l'arylglycolate d'éthyle correspondant. Seul l'orthoéthoxyphényldiméthylglycol est liquide, légèrement visqueux et très visqueux, tandis que les deux autres sont des produits solides, dont la purification, difficile, s'effectue par refroidissement de leur solution chaude dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole.

b) Déshydratation des glycols.

La déshydratation des glycols a été effectuée au moyen de la chaleur ou de l'acide sulfurique.

Déshydratation par la chaleur. — La déshydratation par la chaleur s'effectue par un chauffage du glycol, pendant quelques minutes, au voisinage du point d'ébullition, suivi de la distillation à la pression ordinaire. Les trois glycols ainsi traités ne se déshydratent que faiblement ; la majeure partie du glycol est retrouvée dans le distillat à côté du produit de déshydratation. Une résinification plus ou moins importante suivant le glycol a lieu pendant le chauffage et la distillation. Le distillat, mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, a toujours fourni une unique semicarbazone, identifiée directement à celle du produit d'isomérisation de l'époxyde correspondant, c'est-à-dire de l'alcoxyphényl 2 butanone 3.

Déshydratation par l'acide. — Nous avons employé pour ces déshydratations de l'acide sulfurique, soit à 20 %, soit à 50 %. Quelques grammes de glycols sont chauffés à l'ébullition pendant un temps variant de 30 à 45 minutes avec de l'acide sulfurique. Après distillation de l'éther d'épuisement et rectification grossière du produit de déshydratation, on combine celui-ci avec la semicarbazide. On procède ensuite à l'identification des semicarbazones.

La déshydratation de ces glycols par l'acide sulfurique conduit généralement à des produits quelquefois différents de ceux obtenus au moyen de la chaleur seule. L'orthoéthoxyphényldiméthylglycol fournit avec l'acide sulfurique à 50 % l'aldéhyde trisubstitué ; le glycol paraéthoxylé traité par l'acide à 50 ou 20 % fournit la paraéthoxyphényl 2 butanone 3. Enfin l'action de l'acide sulfurique à 50 % sur le paraphén oxydiméthylglycol fournit un mélange de paraphén oxy 2 butanone 3 et de paraphén oxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1.

II. — Etude expérimentale de chacun des glycols.

1° ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2. $C^2H^5OC^6H^4 \cdot CHOH \cdot COH(CH^3)^2$.

Ce glycol résulte de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'orthoéthoxyphényl glycolate d'éthyle. Sous l'influence de la chaleur ce glycol se déshydrate en donnant naissance à l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3. Ce résultat montre que l'élimination de la molécule d'eau comporte le départ privilégié de l'oxhydryle secondaire, suivie de la migration d'un des deux radicaux méthyle, comme le représente le schéma suivant :



De l'élimination de l'oxhydryle secondaire, nous concluons que la capacité affinitaire du radical orthoéthoxyphényle associée à celle de l'atome d'hydrogène est supérieure à celles de deux radicaux méthyle.

Si on soumet le glycol à l'action déshydratante de l'acide sulfurique à 50 ou 20 %, il fournit l'orthoéthoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1.

a) Préparation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.

Comme nous l'avons dit, ce glycol est préparé en faisant réagir l'iodure de méthyl magnésium sur l'orthoéthoxyphénylglycolate d'éthyle.

Orthoéthoxyphénylglycolate d'éthyle. — Ce composé résulte de l'hydrolyse de l'iminoéther provenant de l'action, en présence d'alcool absolu, de l'acide chlorhydrique gazeux sur la cyanhydrine de l'aldéhyde orthoéthoxybenzoïque. Cette cyanhydrine est obtenue par action d'une solution concentrée de cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de l'aldéhyde orthoéthoxybenzoïque.

COMBINAISON BISULFITIQUE DE L'ALDÉHYDE ORTHO-THOXYBENZOÏQUE. — Le simple contact de l'aldéhyde avec la solution de bisulfite du commerce fournit au bout de quelque temps le produit cherché. La purification de celui-ci se trouve entravée par son assez grande facilité de dissolution dans l'eau; aussi, après l'avoir bien essoré, on le lave avec très peu d'eau, puis un peu d'alcool, enfin on le sèche en triturant le précipité avec de l'éther anhydre. La combinaison bisulfitique est alors suffisamment pure pour servir à la préparation de la cyanhydrine.

Nitrile de l'acide orthoéthoxyphénylglycolique.— Dans un vase cylindrique on fait une bouillie aqueuse assez épaisse de la combinaison bisulfitique et on recouvre d'une couche d'éther. On fait alors couler en mince filet, en agitant mécaniquement, une solution de cyanure de potassium dans deux fois son poids d'eau; on emploie une fois et demie la quantité théorique de cyanure; la combinaison bisulfitique ne se dissout jamais entièrement. Au bout de quarante à quarante-cinq minutes, on essore la partie solide et on décante la solution éthérée; on épuise les eaux à l'éther et on sèche les éthers réunis sur du chlorure de calcium plusieurs fois renouvelé.

Comme la solution éthérée de la cyanhydrine doit seule servir dans la suite des opérations, on n'isole pas celle-ci à l'état pur.

Chlorhydrate d'iminoéther. — A la solution éthérée de la cyanhydrine, préparée comme il vient d'être dit, on ajoute la quantité théorique d'alcool absolu; il est important de ne pas ajouter une quantité supérieure d'alcool, qui dissoudrait le chlorhydrate et empêcherait sa précipitation. Dans la solution éthérée maintenue à 0° on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec; au bout d'une quarantaine de minutes on peut généralement se procurer un germe, en prélevant une petite quantité de la solution et en l'étendant d'éther anhydre; on ajoute ce germe à la solution, ce qui a généralement pour effet de faire apparaître un précipité qui va alors en augmentant; au bout d'une heure on arrête le passage

de l'acide et on filtre le précipité que l'on lave avec un peu d'éther anhydre ; on obtient alors un produit tout à fait blanc. Les éthers d'essorage sont conservés à 0° et, au bout d'une heure ou deux, il s'est généralement formé une nouvelle quantité de précipité que l'on réunit au premier.

Hydrolyse du chlorhydrate d'iminoéther. — Le chlorhydrate d'iminoéther, obtenu dans l'opération précédente, est immédiatement versé dans une assez grande quantité d'eau, où il se dissout complètement et s'hydrolyse. Au bout d'une nuit l'hydrolyse est terminée. Il s'est formé au fond du récipient une huile, que l'on épuise à l'éther ; on décante, on sèche les éthers sur sulfate de sodium et on les évapore ; le résidu est distillé sous pression réduite. L'éthersel passe à 167° sous 14 mm. sous forme d'un liquide légèrement jaunâtre et assez visqueux, d'indice $N_D^{20} = 1,513$. Le rendement est de 40 % à partir de la bisulfite.

Analyse : Substance = 0,212. $H_2O = 0,1335$; $CO_2 = 0,5016$. Trouvé : H % = 6,99. C % = 64,52. Calculé pour $C^{12}H^{16}O^4$: H % = 7,14 ; C % = 64,28.

ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2. — A une solution dans 200 cm³ d'éther anhydre d'iodure de magnésium méthyle, obtenu à partir de 85 g. d'iodure de méthyle et 14 g. de magnésium on ajoute peu à peu et en agitant 34 g. d'éther sel dissous dans son volume d'éther anhydre ; la réaction est très violente. Une fois tout l'éthersel ajouté, on chauffe une demi-heure au bain-marie électrique et on décompose le complexe sur la glace, en dissolvant la magnésie avec de l'acide sulfurique à 20 %. Les éthers, lavés à l'hyposulfite de sodium pour éliminer l'iode, puis à l'eau, sont séchés sur sulfate de sodium anhydre et évaporés. Le résidu est distillé sous pression réduite. Le glycol passe à 168°, 170° sous 13 mm., sous forme de liquide vert clair, extrêmement visqueux et d'indice $n_D^{22} = 1,526$. Tous les essais effectués pour le faire cristalliser ont été infructueux. On recueille 25 g. de glycol, ce qui correspond à un rendement de 80 % de la théorie.

Analyse : Substance = 0,1846 ; $H^2O = 0,1428$; $CO^2 = 0,4650$. Trouvé : H % = 8,55 ; C % = 68,68. Calculé pour : $C^{12}H^{18}O^3$: H % = 8,57 ; C % = 68,57.

b) *Déshydratation de l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*

Nous avons soumis l'orthoéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2 à l'action déshydratante de la chaleur et de l'acide sulfurique à 20 ou 50 %. Dans le premier cas nous avons obtenu uniquement l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3, dans le second uniquement l'orthoéthoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1.

Déshydratation par la chaleur. — Placés dans un ballon à distiller 3 g. de glycol sont chauffés quelques minutes à l'ébullition, puis distillés à la pression atmosphérique. Un peu de produit, distille d'abord, sans point fixe, aux environs de 240° , puis la température s'élève, et le distillat passe en subissant une importante décomposition. Les deux portions recueillies mises en présence d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, fournissent à chaud quelques décigrammes d'un composé identifié, par comparaison directe, à la semicarbazone de l'orthoéthoxyphényl 2 butanone 3, obtenue dans l'isomérisation de l'époxyde correspondant.

Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 ou 20 %. — On chauffe à reflux pendant 45 minutes 3 g. de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 20 ou 50 %. Après refroidissement les eaux sont épuisées à l'éther et les éthers neutralisés et séchés. Après évaporation de l'éther au bain-marie, le résidu, distillé sous pression réduite, passe à 130° sous 13 mm. On obtient ainsi 2,5 g. d'un produit qui, au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, fournit une semicarbazone identifiée, par comparaison directe, à la semicarbazone de l'orthoéthoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1 obtenu par déshalogénéation de l'iodhydrine correspondante.

2° PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2.
 $C^2H^5OC^6H^4CHOHCOH(CH^3)^2$.

Ce glycol a été obtenu par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le paraéthoxyphénylglycolate d'éthyle. Sous l'influence de la chaleur il fournit la paraéthoxyphényl 2 butanone 3. La formation de ce composé indique que la déshydratation s'est effectuée par départ de l'oxhydryle secondaire, suivie de la migration d'un radical méthyle, comme on peut le résumer par le schéma suivant :



Du départ privilégié de l'oxhydryle secondaire nous concluons que la capacité affinitaire du radical paraéthoxyphényle, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux radicaux méthyle.

L'action de l'acide sulfurique à 50 % sur le glycol conduit au même produit que celui obtenu sous l'influence de la chaleur.

a) *Préparation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*

Comme on l'a déjà dit, ce glycol prend naissance dans l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur le paraéthoxyphényl glycolate d'éthyle.

Paraéthoxyphénylglycolate d'éthyle. — Ce composé est obtenu par hydrolyse du chlorhydrate d'iminoéther, résultant lui-même de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec, en présence d'alcool, sur la cyanhydrine de l'aldéhyde paraéthoxybenzoïque, en solution dans l'éther anhydre. Cette cyanhydime a été préparée par action du cyannure de potassium en solution concentrée sur la combinaison bisulfite de l'aldéhyde paraéthoxybenzoïque.

Aldéhyde paraéthoxybenzoïque. — Nous utilisons, pour préparer cet aldéhyde, la méthode de GATTERMANN

avec les modifications qu'y ont apportées ADAMS et MONTGOMERY (1), évitant ainsi l'emploi d'acide cyanhydrique anhydre. On se sert d'un ballon à trois ouvertures dont l'une est munie d'un bouchon traversé par un agitateur mécanique à joint de mercure ; par la seconde passe un tube adducteur allant jusqu'au fond du ballon ; et relié à un générateur d'acide chlorhydrique sec. Enfin la troisième ouverture est munie d'un réfrigérant dont l'orifice est relié à un flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique, puis à un vase de sûreté, enfin, à l'aide d'un tube arrivant à la surface liquide, à un vase contenant une solution de soude. On introduit dans le ballon 37 g. de phénétol (1 mol.) dissous dans environ trois fois son volume de benzène anhydre ; on ajoute 74 g. (2 mol.) de cyanure de zinc sec et bien pulvérisé, et on refroidit extérieurement par de l'eau glacée ; on met l'agitateur en marche et on fait passer un courant rapide de gaz chlorhydrique pendant une demi-heure. Le contenu du ballon, en masse au commencement, est alors complètement liquide, ce qui confirme la fin de la réaction. On cesse de refroidir et on ajoute en une seule fois 62 g. (1,5 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. On continue d'agiter en maintenant le mélange à 40°-50° et en faisant passer lentement le gaz chlorhydrique, réglant le courant de manière à empêcher tout retour. L'opération dure quatre heures, après quoi, on additionne le produit d'un excès d'acide chlorhydrique à 10 %, et on chauffe le mélange à reflux et à feu nu pendant une demi-heure ; le contenu du ballon est alors complètement liquide. On épuise à l'éther, lave les éthers et les distille ; on met le résidu sur bisulfite de sodium, en agitant de temps en temps ; au bout d'un jour la combinaison bisulfitique est formée ; on l'essore, la lave avec un peu d'eau, puis un peu d'alcool, et la sèche avec de l'éther anhydre. Le rendement est de 85 % de la théorie. La combinaison bisulfitique peut alors servir à la suite des opérations.

(1) ADAMS et LÉVINE: *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923); ADAMS et MONTGOMÉRY: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1518 (1924).

Nitrile de l'acide paraéthoxyphénylglycolique. — La préparation de ce nitrile est analogue à celle de son isomère ortho. Cette cyanhydrine se fait très facilement et, au bout de vingt minutes, la combinaison bisulfitique a complètement réagi. La solution éthérée du nitrile, que l'on ne cherche pas à isoler, est très difficile à sécher; il faut changer plusieurs fois le sulfate de sodium et le chlorure de calcium.

Chlorhydrate d'iminoéther. — On opère de la même façon que pour l'isomère ortho. La précipitation du chlorhydrate se fait en général plus facilement, mais au cas où elle ne se ferait pas, on la provoquerait comme il a été dit au chapitre précédent.

Hydrolyse du chlorhydrate d'iminoéther. — Le chlorhydrate d'iminoéther est versé dans un excès d'eau, où il se dissout entièrement et s'hydrolyse; au bout d'une dizaine de minutes l'eau se trouble puis se prend tout à fait en masse; on laisse reposer jusqu'au lendemain. On épuise à l'éther, sèche les éthers et les évapore. Le résidu se prend en masse; recristallisé dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole il est fusible à 68°.

Analyse : Substance = 0,2310. $H^2O = 0,148$. $CO^2 = 0,5445$. Trouvé: H % = 7,09. C % = 64,38. Calculé pour : $C^{12}H^{16}O^4$. H % = 7,14. C % = 64,28.

PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2. — A une solution dans 200 cm³ d'éther anhydre d'iodure de magnésium méthyle, obtenue à partir de 101 g. d'iodure de méthyle et 17 g. de magnésium, on ajoute, peu à peu et en agitant, 40 gr. d'éthersel dissous dans environ 200 cm³ d'éther anhydre. La réaction est violente. Une fois tout l'éthersel ajouté, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, et on décompose à la façon habituelle, en ayant soin de laver les éthers avec une solution d'hyposulfite de soude. Le glycol est recristallisé dans le benzène, puis dans l'éther de pétrole: il est fusible à 64°.

Analyse : Substance = 0,2720. $H^2O = 0,2133$. $CO^2 = 0,6893$. Trouvé: H % = 8,71. C % = 69,12. Calculé pour : $C^{12}H^{18}O^3$: H % = 8,37. C % = 68,57.

b) *Déshydratation du paraéthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*

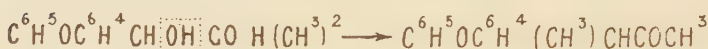
La déshydratation de ce glycol, effectuée par la chaleur et par l'acide sulfurique à 50 %, conduit à un produit unique, identifié directement à la paraéthoxyphényl 2 butanone 3.

Déshydratation par la chaleur. — 4 g. de glycol, placés dans un ballon à distiller, sont chauffés à l'ébullition pendant quelques minutes, en présence d'un grain de ponce, puis distillé à la pression atmosphérique. La majeure partie du distillat passe sans point fixe aux environs de 250° et se prend aussitôt en masse, puis la température de distillation s'élève vivement, tandis qu'une forte décomposition se manifeste. Le distillat est composé principalement de glycol non déshydraté comme le montre la cristallisation d'une partie, cependant dissous dans l'alcool et mis au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il fournit quelques décigrammes d'un composé, qui, recristallisé dans l'alcool, est fusible à 166° et est identifié directement à la semicarbazone de la paraéthoxyphényl 2 butanone 3. obtenue dans l'isomérisation de l'époxyde correspondant.

Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %. — 30 g. de glycol sont chauffés pendant une heure avec de l'acide sulfurique à 50 % à la température d'ébullition du mélange. Après refroidissement, les eaux sont épuisées à l'éther, et les éthers, lavés à l'eau et séchés, sont évaporés au bain-marie. Le résidu, distillé sous pression réduite, passe vers 130° sous 15 mm. On obtient ainsi 2,7 g. d'un produit, qui, mis au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, fournit un composé unique, qui, recristallisé dans l'alcool est fusible à 166° et est identifié directement avec la semicarbazone de la paraéthoxyphényl 2 butanone 3 obtenue dans l'isomérisation de l'époxyde correspondant.

3° PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2.
 $C^6H^5OC^6H^4CHOH\ COH(CH^3)^2$.

Ce glycol est préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le paraphénoxyphénylglycolate d'éthyle. La déshydratation de ce glycol sous l'influence de la chaleur conduit à la paraphénoxyphényl 2 butanone 3. La formation de cette cétone montre que la déshydratation s'est effectuée par départ de l'oxhydryle secondaire et migration d'un des deux radicaux méthyle comme le représente le schéma suivant :



Du départ de l'oxhydryle secondaire nous concluons que la capacité affinitaire du radical paraphénoxyphényl, associée à celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celles de deux radicaux méthyle.

L'action de l'acide sulfurique à 50 % conduit à un mélange de paraphénoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1 et de paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

a) *Préparation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*

Comme nous l'avons dit ce glycol résulte de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur le paraphénoxyphénylglycolate d'éthyle.

Paraphénoxyphénylglycolate d'éthyle. — La même série de réactions que pour les homologues éthoxylés est effectuée dans la préparation du paraphénoxyphénylglycolate d'éthyle, c'est-à-dire transformation de l'aldéhyde paraphénoxybenzoïque en combinaison bisulfite, cyanhydrine, chlorhydrate d'iminoéther et éthersel.

Aldéhyde paraphénoxybenzoïque. — De même que pour l'aldéhyde paraéthoxylé, nous employons pour préparer cet aldéhyde la méthode de GATTERMANN, modifiée par ADAMS et MONTGOMERY (1). Le même dispositif est

(1) ADAMS et MONTGOMÉRY: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1518 (1924).

utilisé, les mêmes proportions sont prises, et la même marche suivie; le phénétol est remplacé par l'oxyde de diphényle. Les rendements ne dépassent pas 50 % de la théorie. La combinaison bisulfitique de cet aldéhyde est plus difficile à purifier.

Nitrile de l'acide paraphénoxyphénylglycolique. — Ce nitrile alcool se prépare de la même façon que l'homologue éthoxylé; la cyanhydime n'est pas isolée de sa solution étherée, qui, soigneusement séchée, sert directement à la préparation du chlorhydrate d'iminoéther.

Chlorhydrate d'iminoéther. — En opérant de la même façon que précédemment on obtient le chlorhydrate d'iminoéther, qui commence à précipiter au bout d'une vingtaine de minutes de passage du gaz chlorhydrique; après 45 minutes la réaction est terminée. On observe les précautions déjà indiquées.

Hydrolyse du chlorhydrate d'iminoéther. — Le chlorhydrate d'iminoéther est versé dans un grand excès d'eau où il s'hydrolyse presque instantanément; le produit se prend en masse. On attend quelques heures, et on épuise à l'éther; les éthers sont séchés et évaporés, et le résidu, pris en masse après refroidissement, est recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et d'un peu de benzine. Il se présente sous forme de cristaux blancs fusibles à 68°. Les rendements calculés à partir de la bisulfitique sont de 25 à 30 % de la théorie.

Analyse : Substance = 0,2264. H^2O = 0,1251. CO^2 = 0,5888. Trouvé: H % = 6,13. C % = 70,80. Calculé pour : $C^{16}H^{16}O^4$: H % = 5,88. C % = 70,58.

PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 MÉTHYL 2 PROPANEDIOL 1-2. — A une solution dans 200 cm³ d'éther anhydre d'iodure de magnésium méthyle, obtenu à partir de 63 g. d'iodure de méthyle et 11 g. de magnésium, on ajoute peu à peu et en agitant 30 g. d'éthersel dissous dans 25 cm³ d'éther anhydre; la réaction est violente. On chauffe une heure au bain-marie et on décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. Le glycol obtenu est très peu soluble dans l'éther; recristallisé dans le benzène il est fusible à 67°.

Analyse : Substance = 0,2570. H_2O = 0,1620. CO_2 = 0,7011. Trouvé: H % = 7,04. C % = 74,76. Calculé pour: $C^{16}H^{18}O^3$: H % = 6,78. C % = 74,41.

b) *Déshydratation du paraphénoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2.*

La déshydratation du glycol est effectuée par la chaleur et par l'acide sulfurique. L'action de la chaleur conduit à la paraphénoxyphényl 2 butanone 3; l'acide sulfurique fournit un mélange de paraphénoxyphényl 2 butanone 3 et de paraphénoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1.

Déshydratation par la chaleur. — 2 g. de glycol sont chauffés à l'ébullition pendant quelques minutes, puis distillés à la pression atmosphérique. Le distillat passe aux environs de 280° et se prend aussitôt en masse, puis la température s'élève vivement tandis qu'une importante décomposition se manifeste, accompagnée de résinification. Dans le distillat on retrouve une quantité importante de glycol non déshydraté, que l'on caractérise par son point de fusion. Le produit de la distillation, dissous dans l'alcool et mis au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, fournit 5 décigrammes d'une semicarbazone identifiée directement à la semicarbazone de la paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %. — 3 g. de glycol sont chauffés à l'ébullition pendant une demi-heure avec 100 cm^3 d'acide sulfurique à 50 %. Après refroidissement les eaux sont épuisées à l'éther et les éthers, lavés et séchés, sont évaporés au bain-marie. Le résidu, distillé sous pression réduite, passe aux environs de 180° sous 15 mm. 2,5 g. de produit recueilli sont mis au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Au bout de 12 heures l'addition d'un peu d'eau à la solution provoque la formation d'un précipité, qui, essoré et recristallisé dans l'alcool, est identifié directement à la semicarbazone du paraphénoxyphényl 2 méthyl 2 propanal 1.

Si à la solution hydroalcoolique on ajoute encore de l'eau un nouveau précipité se forme qui, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, est fusible à $156^{\circ}5$ et est identifié directement à la semicarbazone de la paraphénoxyphényl 2 butanone 3.

DEUXIÈME PARTIE

Aptitudes Migratrices

CHAPITRE PREMIER

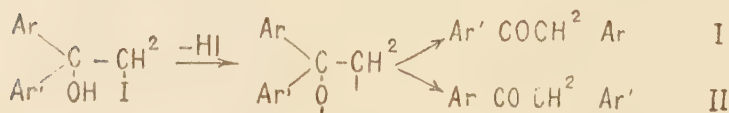
IODHYDRINES DES GLYCOLS



Etude de leur deshalogénéation (Ar = ortho ou paraéthoxyphényle ou paraphénoxyphényle

La deshalogénéation des iodhydrimes de formule générale $\text{Ar}(\text{Ar}')\text{C.OH.CH}_2\text{I}$ dans lesquelles Ar et Ar' sont deux radicaux cycliques ou acycliques n'a pas fait jusqu'ici l'objet d'un grand nombre de travaux.

Pour les composés qui ont été étudiés et que nous mentionnons plus loin, la deshalogénéation est suivie de la migration soit de l'un soit de l'autre des deux radicaux Ar Ar' et conduit à l'une ou l'autre des deux cétones I et II.



On admet que cette différence dans l'orientation de la réaction est due aux aptitudes migratrices respectives de Ar et Ar'. Lorsque l'aptitude migratrice de Ar est su-

périeure à celle de Ar' l'enlèvement d'acide iodhydrique conduit à la cétone I; dans le cas contraire c'est la cétone II qui se forme.

En déduction de ceci, lorsque, par déshalogénéation d'iodhydrines analogues, on obtient la cétone de forme I, on conclue que l'aptitude migratrice de Ar est supérieure à celle de Ar', et qu'elle est inférieure si la cétone de forme II est isolée.

Les travaux, qui traitent de la question, portent sur les iodhydrines arylalcoylées et diarylées.

Dans les cas étudiés jusqu'ici concernant les iodhydrines arylalcoylées $\text{Ar(R)COHCH}_2\text{I}$, $\text{R}=\text{CH}_3$ et Ar est successivement le phényle⁽¹⁾, l'anisyle⁽²⁾, l'ortho, le méta, le paratolyle⁽³⁾, le méthylméthoxyphényle⁽⁴⁾. La déshalogénéation de chacun de ces composés conduit à la cétone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Ar}$, montrant que les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent sur celle du méthyle.

Par déshalogénéation des iodhydrines diarylées cinq radicaux cycliques ont déjà été comparés soit au phényle soit entre eux. Le tolyle⁽⁵⁾, le diphényle, l'anisyle⁽⁶⁾, l'ortho et le métaméthoxyphényle⁽⁷⁾. Ces radicaux se classent dans l'ordre suivant d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :



Dans le but de poursuivre cette étude, notre travail a consisté, comme il a été dit plus haut, à comparer au phényle, par déshalogénéation, des iodhydrines diarylées, les trois radicaux orthoéthoxyphényle, paraéthoxyphé-

(1) TIFFENEAU: *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 145.

(2) A. BÉHAL et M. TIFFENEAU: *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 301.

(3) TIFFENEAU: *loc. cit.*, p. 322.

(4) BÉHAL et M. TIFFENEAU: *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3, p. 729.

(5) M. TIFFENEAU: *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 322.

(6) M. TIFFENEAU et ORÉKOFF: *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 1410.

(7) Jeanne LÉVY et PERNOT: *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1730.

ny, le, paraphénoxyphényle. L'obtention dans chaque cas d'une cétone de forme $C^6H^5COCH^2Ar$ nous a permis de conclure que les aptitudes migratrices des trois radicaux étudiés sont supérieures à celle du phényle.

Avant d'exposer en détail la partie expérimentale de notre travail, nous examinerons les méthodes que nous avons employées dans la préparation et la déshalogénéation des iodhydrines et nous relèverons les observations que nous avons été amené à faire au cours de cette étude.

I. — Généralités sur la préparation et la déshalogénéation des iodhydrines.

Toutes les iodhydrines que nous avons étudiées résultent de la fixation de l'acide hypoïdeux naissant sur la liaison éthylénique des composés $Ar(C^6H^5)C=CH^2$. Mettant à profit les connaissances acquises sur les capacités affinitaires comparées de l'hydrogène et des radicaux aromatiques, ainsi que sur le mode de fixation de l'acide hypoïdeux sur la double liaison des composés éthyléniques, nous pouvions être assuré, et les résultats l'ont confirmé, que l'iode de IOH se fixerait sur le carbone porteur des deux hydrogènes et l'oxhydride sur le carbone porteur des deux radicaux aromatiques.

PRÉPARATION DES DIARYLÉTHYLÈNES. — Nous avons préparé les trois diaryléthylènes du type $Ar.(Ar')C=CH^2$ dans lesquels le radical Ar est toujours le phényle et le radical Ar' successivement l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle. Tous ces composés ont été obtenus par déshydratation des alcools tertiaires $(Ar(Ar')).COH.CH^3$, dont nous décrivons ci-après le mode d'obtention.

a) Préparation des diarylméthylcarbinols.

Ces alcools proviennent de l'action d'un composé organomagnésien sur un aldéhyde ou une cétone convenablement choisis. L'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1

résulte de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'orthoéthoxybenzophénone; cette cétone étant obtenue dans l'oxydation sulfochromique de l'orthoéthoxybenzhydrol, lui-même préparé par action de l'orthoéthoxybenzaldéhyde sur le bromure de magnésium phényle. Le paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1 résulte de l'action du bromure de magnésium phénéthyle sur l'acétophénone. Enfin le paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1 provient de l'action de la paraphénoxyacétophénone sur le bromure de magnésium phényle. Nous n'avons isolé qu'un seul de ces alcools l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1, qui, étant solide, peut être obtenu exempt de son produit de déshydratation, liquide à la température ordinaire. Les deux autres alcools ont toujours subi pendant leur préparation même une déshydratation plus ou moins avancée, comme le montre une fixation notable de brome. Pour isoler ces alcools à l'état pur, il aurait fallu opérer par cristallisation fractionnée, ce qui aurait diminué les rendements. Comme les composés éthyléniques seuls nous étaient nécessaires, nous nous sommes borné à achever la déshydratation du produit brut résultant du magnésien.

b) *Déshydratation des diarylméthylcarbinols.*

La déshydratation s'effectue de la même manière qu'il a été dit plus haut, par chauffage en présence d'un grain de ponce sulfurique.

Des trois composés éthyléniques formés, l'orthoéthoxylé est liquide et est obtenu pur par distillation sous pression réduite; les deux autres sont solides et purifiés par cristallisation dans l'alcool.

c) *Préparation des iodhydrines et déshalogénéation.*

La formation des iodhydrines résulte de la fixation de l'acide hypoïodeux sur les composés éthyléniques correspondants, dont nous venons d'indiquer le mode de préparation. La même marche est suivie que dans la préparation des iodhydrines déjà décrites au chapitre II. Les rendements se trouvent améliorés si l'on substitue à l'oxyde jaune de mercure du commerce de l'oxyde frai-

chement précipité. Pour les raisons déjà indiquées, les iodhydrines ne sont pas isolées à l'état pur; après le traitement habituel de leur solution étherée elles sont déshalogénées au moyen du nitrate d'argent.

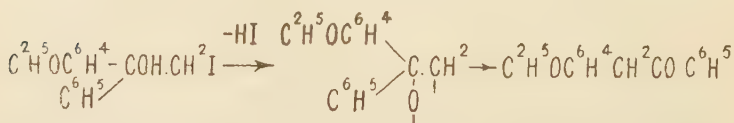
d) *Identification ou caractérisation du produit de déshalogénéation.*

Dans tous les cas étudiés par nous, la déshalogénéation conduit à un produit unique combinable à la semicarbazide ou à l'hydroxylamine. Le dosage d'azote du produit azoté indique que le poids moléculaire du produit de déshalogénéation correspond bien à celui de l'un des isomères pouvant théoriquement se former. La structure du produit est déduite, soit directement, comme pour la paraéthoxyphényl acétophénone, par comparaison avec le produit déjà préparé, soit indirectement, de la connaissance des autres isomères pouvant théoriquement se former.

II. — Etude expérimentale.

1° IODHYDRINE DE L'ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉTHANEDIOL. C²H⁵OC⁶H⁴(C⁶H⁵) COH CH²I.

La déshalogénéation de l'iodhydrine de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol conduit à l'orthoéthoxyphénylacétophénone. On peut déduire de ce résultat que l'enlèvement d'acide iodhydrique a été suivi de la migration du radical orthoéthoxyphényle, comme le montre le schéma suivant :



et conclure que l'aptitude migratrice du radical orthoéthoxyphényle est supérieure à celle du phényle.

PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE ET DÉSHALOGÉNATION.

L'iodhydrine que nous avons soumise à la déshalogénation a été obtenue par fixation de l'acide hypoïodeux sur la double liaison de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.

PRÉPARATION DE L'ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉTHYLÈNE. $\text{O.C}^2\text{H}_5\text{OC}^6\text{H}_4.(\text{C}^6\text{H}_5)\text{C}=\text{CH}^2$. — Le composé a été préparé par action de l'orthoéthoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle et déshydratation du carbinol obtenu.

Orthoéthoxybenzophénone. — Cette cétone a déjà été préparée⁽¹⁾ par éthylation de l'orthoxybenzophénone, elle-même obtenue par oxydation au moyen du mélange sulfochromique de l'orthométhoxyphényl phényl carbinol et déméthylation de la cétone obtenue. Pour notre part, nous avons préparé directement l'orthoéthoxybenzophénone par oxydation de l'orthoéthoxyphénylphénylcarbinol.

a) *Orthoéthoxyphényl phényl carbinol.*

Ce carbinol a déjà été obtenu par GATTERMANN⁽²⁾ en faisant réagir soit l'orthoéthoxybenzaldéhyde sur le bromure de magnésium phényle, soit la benzaldéhyde sur le bromure de magnésium-orthoéthoxyphényle. Nous avons choisi le premier procédé qui évite la préparation du bromure d'orthoéthoxyphényle.

A 400 cm³, d'une solution de bromure de magnésium phényle dans l'éther anhydre, obtenue par action de 104 g. de bromobenzène sur 16 g. de magnésium, on ajoute peu à peu et en agitant vivement 76 g. d'aldéhyde orthoéthoxybenzoïque; la réaction est très vive. Le complexe est décomposé à la façon habituelle et le carbinol brut obtenu est soumis à l'oxydation sans purification préalable.

(1) Y. BONNARD: Thèse de doctorat en pharmacie, Paris, 1930.

(2) GATTERMANN: A. 393, 224.

b) *Oxydation de l'orthoéthoxyphénylphénylcarbinol.*

Préparé comme il vient d'être dit le carbinol est oxydé par le mélange sulfochromique, en suivant les indications et en prenant les mêmes proportions qu'ont données PERNOT⁽¹⁾ et Y. BONNARD⁽²⁾ pour la préparation de l'orthométhoxybenzophénone. Dans le ballon contenant 75 g. de carbinol, on verse, peu à peu et en agitant, le mélange oxydant préparé avec 55 g. de bichromate de potassium, 46,5 cm³ d'acide sulfurique et 200 cm³ d'eau. Si la température s'élève, on refroidit en plongeant le ballon dans la glace. Quand tout le mélange oxydant est ajouté, on agite mécaniquement pendant quelque temps, puis on épuise à l'éther; les éthers, soigneusement lavés à l'eau et séchés, sont évaporés. Le résidu, distillé sous pression réduite, passe à 199° sous 20 mm., et est constitué par l'orthoéthoxybenzophénone. Le rendement est de 70 % de la théorie.

c) *Méthyl, phényl, orthoéthoxyphényl-carbinol.*

Sur la cétone ainsi obtenue, on fait réagir l'iodure de magnésium méthyle. A une solution étherée d'iodure de magnésium méthyle, obtenue en faisant réagir 51 g. d'iodure de méthyle sur 8 g. de magnésium dans 200 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 54 g. d'orthoéthoxybenzophénone, dissous dans son volume d'éther anhydre; le complexe formé se présente sous forme d'une poudre blanche qui tombe au fond du ballon. On chauffe au bain-marie pendant une heure. La décomposition sur la glace est rendue difficile par une assez forte prise en masse. On dissout la magnésie avec une solution d'acide sulfurique à 20 %, en évitant un trop fort échauffement. On épuise à l'éther et les éthers, séchés sur sulfate de sodium anhydre, sont évaporés au bain-marie. Par refroidissement, le résidu de l'évaporation se prend en une masse blanche; repris par l'alcool, il fournit des cristaux blancs, fusibles à 81°. On obtient 45 g. de produit pur (Rendement 77 % de la théorie).

(1) PERNOT: *Thèse de doctorat ès-sciences*, Paris, 1929.

(2) Y. BONNARD: *Loc. cit.*

Analyse : Substance = 0,1373. $\text{CO}^3 = 0,3982$. $\text{H}^2\text{O} = 0,9160$. Trouvé: C % = 79,10. H % = 7,40. Calculé pour: $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C % = 7,43. H % = 79,33.

d) *Déshydratation du méthyl phényl orthoéthoxyphénylcarbinol.*

La déshydratation du carbinol obtenu est effectuée par chauffage en présence de ponce sulfurique. Placé dans un ballon à distiller avec une ponce sulfurique et chauffé à la pression atmosphérique, le carbinol se déshydrate intégralement; il suffit, après refroidissement partiel, de faire le vide, pour distiller l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène, qui passe à 170° sous 15 mm. avec un rendement quantitatif. C'est un liquide incolore, d'indice $n_D^{25} = 1,586$ et de densité $D_0^0 = 1,059$.

Analyse : Substance = 0,2246. $\text{CO}^2 = 0,7062$. $\text{H}^2\text{O} = 0,1440$. Trouvé: C % = 85,75. H % = 7,12. Calculé pour: $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}$: H % = 7,14. C % = 85,71.

IODHYDRINE. — A 17 g. de composé éthylénique en solution dans 200 cm^3 d'éther saturé d'eau, on ajoute alternativement 8 g. d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité et 19 g. d'iode. La réaction ne commence pas tout de suite, l'iode ne se fixe qu'après un temps assez long. Quand l'iode ajouté ne semble plus réagir, on sépare par décantation la solution étherée de l'iodure mercurique. L'éther est agité avec une solution aqueuse concentrée de 3 g. d'iodure de potassium, et avec de l'hyposulfite de sodium qui le décolore en jaune très pâle. On décante de nouveau l'éther, et le lave à l'eau. On ajoute alors une solution concentrée de 13 g. de nitrate d'argent dans l'eau, ce qui provoque aussitôt l'apparition du précipité d'iodonitrate d'argent ; on laisse en contact pendant une journée, en agitant de temps en temps. Les éthers sont ensuite filtrés, décantés, et lavés à l'eau, après distillation au bain-marie jusqu'à réduction de moitié de leur volume, on fait agir une nouvelle solution de nitrate d'argent qui termine la déshalogénéation de l'iodhydrine. Les éthers sont évaporés et le résidu obtenu, distillé sous pression réduite,

passé sans point fixe de 190° à 215° sous 15 mm. avec une coloration rougeâtre, qui s'atténue légèrement après des distillations répétées, mais ne disparaît pas complètement ; l'impureté qui colore n'est pas de l'iode. Si on met le distillat au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium ; il se forme une unique semicarbazone, qui, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 172°.

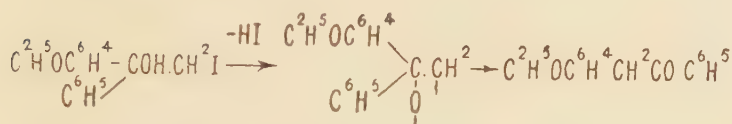
CARACTÉRISATION DU PRODUIT DE DÉSHALOGÉNATION. — La déshalogénéation de l'iodhydrine peut théoriquement donner naissance aux deux cétones isomères : l'orthoéthoxyphénylacétophénone et la benzylorthoéthoxyphénylacétone, ou à l'aldéhyde orthoéthoxyphénylphénylacétique. Or dans la désamination semipinacologique de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1 amine 2, il a été démontré ⁽¹⁾ qu'il se formait, à côté d'une petite quantité de benzylorthoéthoxyphénylcétone, un produit dont la semicarbazone est fusible à 172° ; le dosage d'azote permet de lui attribuer la formule $C^{17}H^{19}O^2N^3$. Nous avons vérifié directement l'identité de cette semicarbazone avec celle du produit de déshalogénéation de l'iodhydrine. L'aldéhyde orthoéthoxyphényl, phénylacétique fournissant, comme nous le montrerons plus loin, une semicarbazone fondant à 206°, nous pouvons affirmer que le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol est l'orthoéthoxyphénylacétophénone.

2° IODHYDRINE DU PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉTHANEDIOL — $C^2H^5OC^6H^4(C^6H^5)COHCH^2OH$.

La déshalogénéation de l'iodhydrine du paraéthoxyphényl 1, phényl 1 éthanediol fournit uniquement la paraéthoxyphénylacétophénone. Ce résultat permet de déduire que l'enlèvement d'acide iodhydrique a été suivi

(1) M. TIFFENEAU, A. ORÉKOFF et MAX ROGER : *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 1763, 1931.

de la migration du radical paraéthoxyphényle, comme l'indique le schéma :



et nous autorise à conclure que les aptitudes migratrices du radical paraéthoxyphényle sont supérieures à celles du radical phényle.

Préparation de l'iodhydrique et déshalogénéation. — L'iodhydrique du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthane-diol résulte de la fixation de l'acide hypoïodeux sur la double liaison du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.

a) *Préparation du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène*
p. $\text{C}^2\text{H}^5\text{OC}^6\text{H}^4 (\text{C}^6\text{H}^5) \text{C}=\text{CH}^2$.

Ce composé a déjà été obtenu par BUSIGNIESS (1) par action de l'iodure de magnésium méthyle sur la paraéthoxybenzophénone.

Nous avons utilisé soit cette méthode, soit celle qui consiste à faire réagir l'acéthophénone sur le bromure de magnésium paraéthoxyphényle. Nous ne décrirons que la seconde.

A une solution étherée étendue de bromure de magnésium paraéthoxyphényle préparé à la façon ordinaire et dosée on ajoute, peu à peu, la quantité calculée d'acéthophénone; on chauffe une demi-heure au bain-marie puis décompose le complexe à la façon habituelle. Le plus souvent, après un instant de repos, il se dépose de la solution étherée une quantité assez importante de diphénétyle, que l'on sépare par filtration. Une fois les éthers évaporés, le résidu se prend en masse; un essai effectué alors montre que le brome se fixe toujours assez fortement, ce qui indique que le carbinol a subi un commencement de déshydratation; alors sans purifier le produit brut obtenu dans la réaction de Grignard,

(1) BUSIGNIESS: C. R. Ac. Sc., 151, 516 (1910).

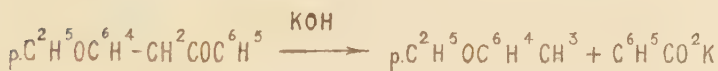
nous avons achevé la déshydratation en chauffant à la pression atmosphérique avec de la ponce sulfurique. Le composé éthylénique obtenu est recristallisé dans l'alcool, ou dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. La cristallisation est difficile. Le produit est fusible à 73°, et se présente sous forme de cristaux blancs si la cristallisation a eu lieu dans l'alcool, sous forme de poudre blanche si on l'a purifié dans la benzine et l'éther de pétrole. Le dérivé dibromé fond à 90°.

b) *Iodhydrine.*

A 23 g. de composé éthylénique dissous dans 300 cm³ d'éther saturé d'eau et tenant en suspension 11 g. d'oxyde jaune de mercure on ajoute peu à peu 25 gr. d'iode en agitant constamment ; la marche de la réaction est très normale et l'iode est vivement absorbé, comme permet de le voir la rapide décoloration de la liqueur. Une fois tout l'iode ajouté, on décante l'iodure mercurique formé de la solution étherée; celle-ci est agitée vigoureusement avec une solution aqueuse concentrée de 3 g. d'iodure de potassium, puis décoloré par l'hyposulfite de sodium. On ajoute alors une solution concentrée de 32 g. de nitrate d'argent, qui provoque aussitôt un abondant précipité d'iodonitrate d'argent; on laisse en contact pendant 24 heures, en agitant de temps en temps; on filtre le précipité qu'on lave à plusieurs reprises à l'éther. La solution étherée, lavée avec un peu d'eau, est séchée sur sulfate de sodium anhydre ; l'éther est évaporé au bain-marie. Le résidu, qui cristallise déjà à chaud, repris par l'alcool, fournit 8 g. d'un produit fondant à 110°. Ce produit identifié avec la paraéthoxyphénylacétophénone, comme nous le montrons par la suite, se présente sous forme de paillettes à reflets argentés; il est peu soluble dans l'éther, et très soluble dans le chloroforme. Mais en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium, il fournit une oxime qui, recristallisée dans la benzine et l'éther de pétrole, fond à 121°.

c) *Identification du produit de déshalogénation.*

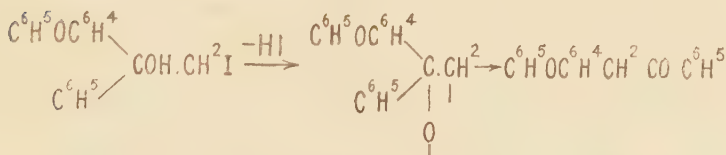
Ce produit a déjà été obtenu (1) dans la désamination semipinacologique du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthanol 1 amine 2, et nous avons vérifié l'identité des deux produits ainsi que celle de leurs oximes; de plus traité par la potasse alcoolique, il se coupe en donnant au benzoate de potassium dont on identifie l'acide benzoïque, ce qui nous confirme la structure de la cétone. La réaction se passe comme suit :



3° IODHYDRINE DU PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉTHANEDIOL.



La déshalogénation de l'iodhydrique du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol conduit à la paraphénoxyphénylacétophénone. Ce résultat indique que l'enlèvement d'acide iodhydrique a été suivi de la migration du radical paraphénoxyphényle, comme le montre le schéma suivant :



Ce qui nous permet de conclure que l'aptitude migratrice du radical paraphénoxyphényle est supérieure à celle du phényle.

(1) M. TIFFENEAU, A. ORÉKOF et Max ROGER: *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 1763 (1931).

PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE ET DÉSHALOGÉNATION.
— L'iodhydrine du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthanediol résulte de la fixation de l'acide hypoïodeux sur la double liaison du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.

PRÉPARATION DU PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉTHYLÈNE. — $p.C^6H^5OC^6H^4(C^6H^5)C\equiv CH_2$. — Ce composé est préparé par déshydratation du paraphénoxyphényl 1 phényl 1 carbinol, lui-même obtenu par action, soit de la paraphénoxyacétophénone sur le bromure de magnésium phényle, soit de la paraphénoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle.

Ces deux modes de préparation ont été utilisés, nous ne décrirons que le premier qui a l'avantage d'éviter l'emploi d'iode.

a) *Paraphénoxyacétophénone.*

Cette cétone a déjà été préparée par H. KIPPER ⁽¹⁾ par action du chlorure d'acétyle sur l'oxyde de diphényle, au sein du sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium. Nous n'avons jamais obtenu les rendements presque quantitatifs qui sont indiqués par l'auteur; une grande quantité de résines accompagne le plus souvent le produit cherché; au contraire si l'on substitue au chlorure d'acétyle l'anhydride acétique, la réaction devient tout à fait régulière et son rendement est de 80 % de la théorie. Nous opérons de la façon suivante: A 127 g. (1 mol.) d'oxyde de diphényle dissous dans environ 300 cm³ de sulfure de carbone, on ajoute 220 g. (22 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, puis progressivement, en agitant fortement, 102 g. (1 mol.) d'anhydride acétique. La réaction commence aussitôt et se manifeste par un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. L'addition de l'anhydride peut être effectuée très rapidement, l'élévation de la température, qui peut monter jusqu'au point d'ébullition du sulfure de carbone, ne nuisant pas au rendement de l'o-

(1) HERMANN KIPPER, B. 38, 3, 2491.

pération. Au bout de 40 minutes, l'addition est terminée. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique; après retour à la température ordinaire, on verse sur la glace pilée, et on dissout le précipité formé avec de l'acide chlorhydrique concentré. On décante le sulfure de carbone, on le lave à la soude, puis à l'eau, et après l'avoir séché sur du sulfate de sodium anhydre, on l'évapore au bain-marie. Le résidu d'évaporation se prend en masse. On distille 129 g. de cétone passant à 199°-202° sous 19 mm. (Rdt= 80 % de la théorie).

Le distillat se solidifie par refroidissement et est fusible alors à 45°.

b) *Paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.*

Sur la cétone ainsi obtenue on fait réagir le bromure de magnésium phényle. A une solution dans 300 cm³ d'éther anhydre de bromure de magnésium phényle, obtenu à partir de 94 g. de bromobenzène et 15 g. de magnésium, on ajoute peu à peu 64 g. de paraphénoxyacétophénone dissous dans l'éther. Une fois l'addition terminée, on chauffe au bain-marie pendant une heure, puis on décompose le complexe sur de la glace en dissolvant la magnésie avec de l'acide sulfurique à 20 %.

Le résidu d'évaporation de l'éther se prend aussitôt en masse. Un essai de brome nous ayant montré, par une notable fixation, que le carbinol préparé s'était en partie déshydraté, nous n'avons pas cherché à l'isoler à l'état pur, et, chauffant le produit brut de la réaction en présence de ponce sulfurique, nous avons achevé la déshydratation.

Le paraphénoxyphényl 1 phényl 1 éthylène obtenu est recristallisé dans l'alcool méthylique. Il se présente sous forme de produit blanc, fusible à 62-63° et fixant le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Analyse : Substance = 0,246. H₂O = 0,1368. CO₂ = 0,8287. Trouvé: H % = 6,17. C % = 91,86. Calculé pour: C²⁰H¹⁶O : H % = 6,10. C % = 91,60.

c) *Iodhydrine.*

Sur le composé ainsi obtenu on fixe l'acide hypoïodeux. A 20 g. de composé éthylénique dissous dans 300 cm³ d'éther, saturé d'eau, on ajoute alternativement de l'oxyde de mercure, fraîchement précipité, et de l'iode; la réaction, qui quelquefois ne part pas, est toujours longue à débiter; la fixation de IOH nécessite le plus souvent l'exposition aux rayons ultraviolets; la solution ne se décolore jamais complètement; on ajoute cependant la quantité théorique d'iode (18 g.) et d'oxyde de mercure (8 g.) qui semblent réagir très lentement et très péniblement. On sépare par décantation l'iodure mercurique de la solution étherée; on agite l'éther avec une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium, puis avec une solution d'hyposulfite de sodium, qui le décolore. On ajoute alors une solution concentrée de nitrate d'argent; la précipitation d'iodonitrate commence aussitôt. On laisse un jour en contact, en agitant de temps en temps, puis on filtre les éthers, les lave à l'eau et les remet à nouveau sur nitrate d'argent. Il est à remarquer qu'il n'est pas possible de concentrer la solution étherée comme on a l'habitude de le faire à la seconde addition de nitrate d'argent, car, comme nous le verrons, le produit de déshalogénation de l'iodhydrine étant très peu soluble dans l'éther précipiterait avec de l'iodonitrate d'argent. Le résidu d'évaporation de l'éther se prend en masse par refroidissement; recristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme d'un produit blanc amorphe fusible à 88°; et est identifié, comme nous le disons ci-dessus, avec la paraphénoxyacétophénone. Cette cétone doit être purifiée très soigneusement, sinon elle brunit rapidement à l'air. Elle est presque insoluble dans la plupart des solvants organiques. Chauffés pendant une demi-heure au bain-marie, avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, elle donne facilement une semicarbazone, qui, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 135°.

Dosage d'azote de la semicarbazone: Substance=0,093. Volume d'azote=9,8 cm³. H=763. t=18°. 1 cm³=1,179.

Trouvé: N % = 12,4. Calculé pour: $C^{21}H^{19}O^2N^3$: N % = 12,17.

d) *Caractérisation du produit de déshalogénéation.*

Le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine, au contact de la semicarbazide, fournit, comme nous venons de le voir, une semicarbazone. Le dosage de sa semicarbazone indique que l'on se trouve bien en présence de l'un des trois composés pouvant théoriquement se former dans la déshalogénéation, c'est-à-dire: la paraphénoxyphényl phénylacétophénone, la benzylparaphénoxyphényl cétone et l'aldéhyde paraphénoxyphényle phénylacétique. Comme nous le montrerons plus loin, l'aldéhyde fournit une semicarbazone différente de celle obtenue. Hésitant entre les deux cétones isomères, nous avons essayé de couper le produit de déshalogénéation par la potasse alcoolique, mais, même si on opère en tube scellé, il reste inattaqué. Nous avons alors préparé synthétiquement la benzylparaphénoxyphénylcétone, et nous avons reconnu la non identité de cette cétone avec le produit à caractériser, ce qui nous permet d'affirmer que le produit de déshalogénéation de l'iodhydrine est la paraphénoxyphényl-acétophénone.

e) *Préparation de la benzylparaphénoxyphénylcétone.*

Nous avons préparé cette cétone par la méthode de Friedel et Craft par action du chlorure de phénylacétyle sur l'oxyde de diphenyle, en présence de chlorure d'aluminium, au sein du sulfure de carbone.

A 13 g. d'oxyde de diphenyle en solution dans 100 cm³ de sulfure de carbone on ajoute 13 g. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, puis, peu à peu, 15 g. de chlorure de phénylacétyle; la réaction se passe très normalement et après chauffage au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique et retour à la température ambiante, on verse sur de la glace; d'abondants flocons blancs se déposent alors, insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré; on les essore et les lave à la soude étendue, qui les jaunit intensément, puis à l'eau; le produit difficile à purifier contient en-

core des produits minéraux; on reprend alors le tout par une assez grande quantité de chloroforme et on filtre. On évapore le chloroforme et on fait recristalliser le résidu dans l'alcool; même après plusieurs cristallisations le produit a conservé sa couleur jaune; il ne la perd que par distillation sous pression réduite. Il passe vers 280° sous 15 mm. tout à fait blanc; cristallisé dans l'alcool, il est fusible à 87° , et se présente sous forme de grumeaux; par cristallisation très lente on obtient de très belles aiguilles feutrées. La semicarbazone faite à chaud et recristallisée dans l'alcool, est fusible à 167° .

Dosage d'azote de la semicarbazone: Substance=0,193. Volume d'azote=206 cm³. H=764. t=17°. 1 cm³=1,18. Trouvé: N %=12,6. Calculé pour: C²¹H¹⁹O²N³: N %=12,17.

CHAPITRE II

EPOXYDES Ar (C⁶H⁵) COCH² $\quad \quad \quad \underline{\quad \quad}$

Etude de leur isomérisation :
(Ar = ortho ou paraéthoxyphényle
ou paraphénoxyphényle

I. — Généralités.

I. — Ayant à notre disposition les composés éthyléniques Ar(C⁶H⁵)C=CH², qui nous ont servi à la préparation des iodhydrines précédemment décrites, nous avons préparé les époxydes correspondants, et étudié leur mode d'isomérisation. Ce travail nous a permis de vérifier une comparaison des capacités affinitaires de Ar et C⁶H⁵ à celles de deux H. On sait que la capacité affinitaire d'un radical aryle l'emporte toujours sur celle de l'atome d'hydrogène (1). Notre étude confirme entièrement ces conclusions, la rupture du pont oxydique ayant toujours lieu du côté du carbone porteur des deux radicaux aryles, comme le montre la nature aldéhydique du produit d'isomérisation. L'isomérisation a lieu suivant le schéma :



(1) TIFFENEAU et J. LÉVY: *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1656.

L'instabilité des époxydes est très grande, et leur isomérisation est spontanée, si bien que leur isolement n'a pu être réalisé; on trouve seulement l'aldéhyde provenant de l'isomérisation.

Les rendements en aldéhyde sont satisfaisants pour les composés dans lesquels Ar est l'orthoéthoxyphényle ou le paraphénoxyphényle, mais faibles pour ceux où Ar est le paraéthoxyphényle.

Les aldéhydes obtenus ne présentent pas nettement toutes les propriétés générales des aldéhydes; cependant leur caractérisation est effectuée avec certitude par oxydation au mélange acétochromique. On obtient dans ces conditions une benzophénone; or, des trois isomères théoriquement prévisibles par isomérisation des époxydes, seul l'aldéhyde peut conduire à ce composé, les deux radicaux aryles devant, dans le produit initial, être fixés sur le même atome de carbone.

II. — Etude expérimentale des divers époxydes.

1° ORTHOÉTHOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉPOXY 1-2 ÉTHANE.

Cet époxyde résulte de la fixation d'un atome d'oxygène sur la liaison éthylénique de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène au moyen d'une solution étherée d'acide perbenzoïque. L'isolement de l'époxyde à partir de sa solution étherée n'a jamais pu être réalisé, même par évaporation de l'éther dans le vide. Le produit final de la réaction est toujours le produit d'isomérisation de l'époxyde, l'orthoéthoxyphényl-phényléthanal.

a) *Préparation de l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthane et isomérisation.*

Comme nous l'avons déjà indiqué, le composé résulte de l'action de l'acide perbenzoïque sur l'orthoéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène.

A 12,5 g. de composé éthylénique dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre, on ajoute peu à peu et en gardant le

flacon dans un mélange réfrigérant, 400 cm³ d'une solution étherée d'acide perbenzoïque, susceptible de fournir 1,2 d'oxygène actif. On laisse les produits reprendre peu à peu la température ambiante. Au bout de trois jours, un dosage, effectué avec une solution acide d'iode de potassium, indique qu'il n'y a plus d'oxygène actif en solution. On neutralise soigneusement en agitant avec une lessive de potasse à 10 % et on lave l'éther à l'eau. On sèche et évapore l'éther. Des essais effectués avec la semicarbazide ou le bisulfite de sodium montrent que le produit brut d'évaporation de l'éther possède les caractères des aldéhydes. Distillé sous pression réduite, ce produit passe à 198° sous 15 mm., sous forme de liquide légèrement jaunâtre, d'indice $N_D^{20} = 1,5735$ et de densité $D_4^{20} = 1,12$. L'aldéhyde phényl orthoéthoxyphénylacétique, caractérisé comme nous le montrerons plus loin, est obtenu avec un rendement de 61 % de la théorie. Au contact de bisulfite de sodium il donne une combinaison bisulfitique, et, traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il fournit une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 206°.

Dosage d'azote (DUMAS) : Substance=0,160. Volume d'azote=19,8 cm³. H=760. t=22°. 1 cm³=1,157. Trouvé : N % = 14. Calculé pour : C¹⁷H¹⁹O²N³ : N % = 14,14.

b) *Caractérisation de l'aldéhyde phényl, orthoéthoxyphénylacétique.*

L'aldéhyde est caractérisé par traitement par le mélange acétochromique. L'obtention d'orthoéthoxybenzophénone assure de sa constitution, car ce résultat ne peut s'expliquer que si les deux radicaux aromatiques sont fixés sur le même atome de carbone, et de tous les isomères possibles de l'époxyde, seul l'aldéhyde satisfait à cette condition.

Quelques gouttes d'aldéhyde sont chauffées pendant vingt minutes à l'ébullition avec dix centimètres cubes d'une solution à 10 % d'acide chromique dans l'acide acétique. Après refroidissement on ajoute un peu d'eau

et on épuise à l'éther; on lave les éthers avec de la soude diluée, puis à l'eau; enfin on les sèche et on les évapore. Le résidu d'évaporation de l'éther ne cristallise pas spontanément, mais au contact d'une trace d'orthoéthoxybenzophénone il se prend aussitôt en masse. Recristallisé dans l'alcool, il est fusible à 39° et est identifié directement avec l'orthoéthoxybenzophénone.

2° PARAÉTHOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉPOXY 1-2 ÉTHYLÈNE.

Cet époxyde est obtenu par action de l'acide perbenzoïque en solution dans le chloroforme sur le paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène. De même que pour le composé orthoéthoxylé, l'isolement de cet époxyde, même brut, n'a jamais pu être effectué; malgré toutes les précautions prises, le produit final de la réaction est toujours le produit d'isomérisation de l'époxyde, le paraéthoxyphényl, phényléthanal.

a) *Préparation et isomérisation du paraéthoxyphényl 1 phényl 1 époxy 1-2 éthylène.*

A 17 g. de paraéthoxyphényl 1 phényl 1 éthylène dissous dans 100 cm³ de chloroforme, on ajoute peu à peu 420 cm³ de solution chloroformique d'acide perbenzoïque, susceptibles de fournir 1,7 g. d'oxygène actif. La réaction commence dans le mélange réfrigérant; on laisse les produits reprendre peu à peu la température ambiante. Au bout de quelques heures, un dosage au KI montre qu'il n'y a plus d'oxygène actif dans la solution. Après neutralisation, le chloroforme est lavé à l'eau, séché et évaporé au bain-marie. Des essais, effectués alors, indiquent que le produit brut d'évaporation du chloroforme possède les propriétés des aldéhydes. Ce produit est distillé sous pression réduite. Après une grande quantité de composé éthylénique non oxydé, qui, en cristallisant trop rapidement, gêne la distillation, 3 g. de distillat passent sans point fixe aux environs de 214° sous 14 mm. Ce produit, mis en contact avec une solution de bisulfite de sodium, donne une combinaison bi-

sulfitique, dont le produit d'hydrolyse ne distille encore pas à point fixe. Il réduit la liqueur de Fehling à chaud et le nitrate d'argent ammoniacal à froid. Il ne donne ni oxime, ni semicarbazone. Caractérisé, ainsi que nous le montrerons plus loin, comme étant l'aldéhyde paraéthoxyphényl phénylacétique, ce composé ne nous a pas paru dans un état de pureté suffisant, pour en prendre les constantes.

b) Caractérisation de l'aldéhyde paraéthoxyphényl, phényl acétique.

L'aldéhyde paraéthoxyphényl, phénylacétique est caractérisé par traitement par le mélange acétochromique. La paraéthoxybenzophénone, obtenue dans ces conditions, ne peut se former, que si dans le produit traité les deux radicaux aromatiques sont liés au même atome de carbone, et de tous les isomères théoriquement possibles de l'époxyde, seul l'aldéhyde satisfait à cette condition.

Quelques gouttes de composé sont chauffées à l'ébullition avec un excès de solution acétochromique à 10 %, pendant une demi-heure. Après refroidissement, la solution est étendue d'eau et épuisée à l'éther; les éthers, neutralisés avec de la soude diluée et lavés à l'eau et séchés, sont évaporés au bain-marie. Le résidu d'évaporation, placé dans un mélange réfrigérant cristallise bientôt. Recristallisé dans l'alcool, il est fusible à 40°, et est identifié directement avec la paraéthoxybenzophénone.

3° PARAPHÉNOXYPHÉNYL 1 PHÉNYL 1 ÉPOXY 1-2 ÉTHANE

Cet époxyde est préparé par la méthode de Prilesjaieff. De même que pour les homologues éthoxylés, il n'a jamais été possible de l'isoler de sa solution étherée. Le produit final de la réaction est toujours le produit d'isomérisation de l'époxyde, le paraphénoxyphényl, phényléthanal.

a) *Préparation et isomérisation du paraphénoxyphényl
1 phényl 1 époxy 1-2 éthane.*

A 15 g. de composé éthylénique dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre, on ajoute progressivement 296 cm³ d'une solution étherée d'acide perbenzoïque, susceptible de fournir 1 g. d'oxygène actif. Commencée dans le mélange réfrigérant, la réaction se poursuit à la température ambiante. Au bout de 37 heures, un dosage au KI indique qu'il n'y a plus d'oxygène actif dans la solution. Celle-ci est neutralisée soigneusement avec de la soude étendue; l'éther est lavé à l'eau, séché, et évaporé au bain-marie. Le résidu d'évaporation qui, comme le montrent les essais effectués, possède les propriétés des aldéhydes, est distillé sous pression réduite; vers 230° sous 15 mm. passe un peu de composé éthylénique non oxydé, puis à 252°, 10 g. d'un produit jaune-verdâtre, extrêmement visqueux, d'indice $N_D^{45} = 1,620$, que nous avons reconnu être le paraphénoxyphénylphénylacétaldéhyde, comme nous l'indiquons ci-dessous. Le rendement par rapport à la théorie est de 61 %. Cet aldéhyde se combine difficilement avec le bisulfite de sodium. Il réduit le nitrate d'argent à froid et la liqueur de Fehling à chaud. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il fournit une semicarbazone, qui, recristallisée dans l'alcool, est fusible à 85°.

Dosage d'azote. (DUMAS): Substance=0,1985; volume d'azote=20,5; H=763; t=17°; 1 cc.=1,18 mg. Trouvé: N %=12,18. Calculé pour C²¹H¹⁹O²N³: N %=12,17.

b) *Caractérisation de l'aldéhyde.*

L'aldéhyde paraphénoxyphényl, phényl acétique est caractérisé par traitement avec le mélange acétochromique. L'obtention de paraphénoxybenzophénone ne peut s'expliquer que si, dans le composé traité les deux radicaux aromatiques sont fixés sur le même atome de carbone.

3 g. de produit sont chauffés à l'ébullition pendant une demi-heure avec un excès de solution à 10 % d'acide

chromique dans l'acide acétique. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et on épuise à l'éther; les éthers, lavés à la soude diluée, puis à l'eau, sont séchés et évaporés. Le résidu cristallise aussitôt; repris par l'alcool, il est fusible à 71° et identifié directement avec la paraphénybenzophénone.

CONCLUSIONS

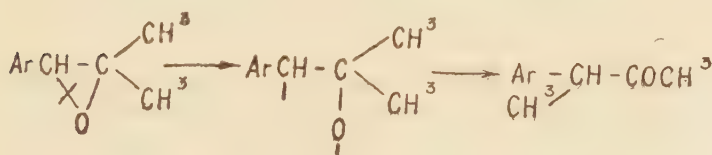
I. — Conclusions expérimentales

1° ISOMÉRIISATION DES ÉPOXYDES. $\text{Ar}.\text{CH}.\text{OC}(\text{CH}^3)_2$.

a) Il a été préparé trois nouveaux époxydes de formule $\text{ArCH-O-C}(\text{CH}^3)_2$ dans lesquels Ar est successivement l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle.

b) Ces époxydes ont été obtenus par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque des composés éthyléniques $\text{ArCH}=\text{C}(\text{CH}^3)_2$, préparés par déshydratation des alcools secondaires $\text{ArCHOH-CH}(\text{CH}^3)_2$ résultant eux-mêmes soit de la condensation du bromure de magnésium isopropyle sur l'aldéhyde orthoéthoxy ou paraphénoxybenzoïque, soit de la réduction des cétones isopropylées correspondantes.

c) Ces époxydes sous l'influence de la chaleur, seule ou en présence de chlorure de zinc anhydre, s'isomérisent par rupture de la liaison oxydique du côté du carbone porteur du radical aromatique suivie de la migration d'un des deux radicaux méthyle, et donnent naissance aux cétones $\text{Ar}(\text{CH}^3)\text{CH.CO.CH}^3$.



2° DÉSHALOGÉNATION DES IODHYDRINES
 $\text{Ar}.\text{CHOH}.\text{CI}(\text{CH}^3)^2$.

a) Il a été préparé trois iodhydrines de formule $\text{ArCHOH}.\text{CI}(\text{CH}^3)^2$ dans lesquelles le radical aryle est successivement l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle.

b) Ces iodhydrines résultent de l'addition d'acide hypoïdeux sur la double liaison des composés éthyléniques $\text{ArCH}=\text{C}(\text{CH}^3)^2$. Cette addition s'effectue suivant un processus unique, l'iode de HOI se fixant toujours sur le carbone porteur des deux radicaux méthyle, l'oxhydryle sur l'autre carbone.

c) L'élimination de HI dans les iodhydrines, effectuée au moyen du nitrate d'argent, fournit les aldéhydes trisubstitués $\text{Ar}(\text{CH}^3)^2\text{C}.\text{CHO}$.

3° DÉSHYDRATATION DES ARYLDIMÉTHYLGLYCOLS.
 $\text{ArCHOHCOH}(\text{CH}^3)^2$.

a) Il a été préparé dans cette série trois nouveaux glycols, dans lesquels Ar est successivement l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle.

b) Ces glycols résultent de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur les arylglycolates correspondants.

c) Sous l'influence de la chaleur, ces glycols fournissent les cétones $\text{Ar}(\text{CH}^3)\text{CHCOCH}^3$ par élimination de l'hydroxyle secondaire avec l'hydrogène de l'hydroxyle tertiaire.

4° IODHYDRINES DÉRIVÉS DES DIARYLGLYCOLS
DISSYMMÉTRIQUES. $\text{Ar}(\text{CH}^5)\text{COH}.\text{CH}^2\text{I}$.

a) Il a été préparé dans cette série trois nouvelles iodhydrines dans lesquelles les deux radicaux arylés sont l'un Ar , le phényle, l'autre Ar' successivement

l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le paraphénoxyphényle.

b) Les iodhydrines, qui répondent toutes à la formule $\text{Ar}(\text{C}^6\text{H}_5)\text{COH}.\text{CH}_2\text{I}$, sont obtenues par fixation de l'acide hypoïdeux naissant sur les diaryléthylènes correspondants, eux-mêmes préparés par déshydratation des alcools tertiaires résultant de l'action soit de l'iodure de magnésium méthyle sur les benzophénones substituées, soit du bromure de magnésium phényle sur les acétophénones substituées.

c) L'élimination de HI dans ces iodhydrines effectuées au moyen du nitrate d'argent, fournit toujours les cétones $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Ar}$, par migration du radical Ar, c'est-à-dire des radicaux o. et p. éthoxyphényle ainsi que paraphénoxyphényle, dont les aptitudes migratrices l'emportent ainsi sur celle du phényle.

II. — Conclusions théoriques

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ORTHO OU PARAÉTHOXYLÉES OU PARAPHÉNOXYLÉES SUR LA CAPACITÉ AFFINITAIRE DU RADICAL PHÉNYLE.

L'isomérisation des époxydes $\text{ArCHOC}(\text{CH}_3)_2$, la fixation de l'acide hypoïdeux sur la double liaison des composés éthyléniques $\text{ArCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, la déshydratation, sous l'influence de la chaleur des glycols. $\text{ArCHOH}.\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ nous ont permis de comparer au phényle les radicaux orthoéthoxyphényle, paraéthoxyphényle et paraphénoxyphényle, au point de vue des capacités affinitaires. Les résultats obtenus nous autorisent à conclure, que les substitutions éthoxylées en ortho ou para et phénoxylée en para renforcent la capacité affinitaire du phényle.

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ORTHO OU PARAÉTHOXYLÉES
OU PARAPHÉNOXYLÉES SUR L'APTITUDE MIGRATRICE
DU RADICAL PHÉNYLE.

La déshalogénéation des trois iodhydrines étudiées $\text{Ar}(\text{C}^6\text{H}^5) \text{COH CH}^2 \text{I}$ est suivie de la migration exclusive du radical Ar, ce qui nous permet de déduire que les substitutions ortho ou paraéthoxylées et paraphénoxy-lées renforcent les aptitudes migratrices du radical phényle.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LE DEUTERIUM

Vu et approuvé :

Paris, le 7 Décembre 1934.

LE DOYEN

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Ch. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer,

LE RECTEUR

DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIERES

Introduction	7
Plan.	16
<i>Première partie.</i> — CAPACITÉS AFFINITAIRES	23
Chapitre premier. — Epoxydes Ar CH.O.C (CH ₃) ²	23
Chapitre II. — Iodhydrines des glycols : Ar CHO ₂ .COH (CH ₃) ²	47
Chapitre III. — Glycols Ar CHO ₂ .COH (CH ₃) ²	58
<i>Deuxième partie.</i> — APTITUDES MIGRATRICES	74
Chapitre premier. — Iodhydrines des glycols : Ar (C ₆ H ₅) COHCH ₂ OH.	74
Chapitre II. — Epoxydes Ar (C ₆ H ₅) COCH ₂	91
Conclusions	99
I. — Conclusions expérimentales	99
II. — Conclusions théoriques	101

